PRÄPARATIVE UND STRUKTURCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN HALOGENOPLATINATEN (IV) DER ALKALI- UND ERDALKALIMETALLE

von

Dieter Kammerer

aus

Langquaid

PRÄPARATIVE UND STRUKTURCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN HALOGENOPLATINATEN (IV) DER ALKALI- UND ERDALKALIMETALLE

Der Physikalisch-Chemischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung der Doktorgrade

Vorgelegt
von
Dieter Kammerer
aus
Ludwigsfeld

PRÄPARATIVE UND STRUKTURCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN HALOGENOPLATINATEN (IV) DER ALKALI- UND ERDALKALIMETALLE

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von

Dieter Kammerer
aus
Langquaid

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Erlangen-Nürnberg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Febr. 1974

Dekan : Universitätsprofessor Dr. J. Christiansen

Berichterstatter : Priv.-Doz. Dr. G. Thiele

Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von Dezember 1971 bis Dezember 1973 ausgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Thiele für Themenstellung und wissenschaftliche Betreuung.

Herrn Professor Dr. K. Brodersen danke ich für großzügige finanzielle Unterstützung während meiner Tätigkeit am Institut für Anorganische Chemie I.

Mein Dank gilt ebenfalls den Herren Prof. Dr. D. Breitinger, Dr. M.F. Pilbrow und Dr. R. Bauer für wertvolle Gespräche und Anregungen; nicht zuletzt bedanke ich mich bei den Herren G. Neudeck und U. Bittermann für Unterstützung bei der experimentellen Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Über die Erdalkalisalze der Hexachloroplatinwasserstoffsäure	3
2.1.	Zur Problematik	3
2.2.	Überblick über bisherige Ergebnisse	5
2.3.	Darstellung der Verbindungen	6
2.4.	Entwässerungsversuche mit thermischen Methoden	8
2.4.1.	Bestimmung des Kristallwassergehalts	8
2.4.2.	Bindungsarten des Kristallwassers im Gitter	9
2.4.3.	Untersuchungsmethoden	10
2.4.4.	Ergebnisse der thermischen Analysen	11
2.4.5.	Zusammenfassung der Ergebnisse	17
2.5.	Versuche zur Darstellung wasserfreier Proben	17
2.5.1.	Umsetzungen mit Tetrachlorkohlenstoff	17
2.5.2.	Transportreaktion im System Platin/Chlor/Erdalkalichlorid	19
2.5.3.	Chemische Transportreaktionen und ihre thermodynamische Interpretation	23
2.5.4.	Interpretation der Transportvorgänge im System Platin/Chlor/Erdalkalichlorid	26
2.5.5.	Chemische Eigenschaften der wasserfreien Erdalkalihexachloroplatinate	29
2.6.	Röntgenographische Untersuchungen	30
2.6.1.	$MgPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ und $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$	30
2.6.2.	$MgPtCl_6$ und $CaPtCl_6$	33
2.6.3.	$SrPtCl_6 \cdot 8\,H_2O$	34
2.6.4.	$BaPtCl_6 \cdot 2\,H_2O$	34
2.7.	Spektroskopische Untersuchungen an den Hexachloroplatinaten des Calciums und Magnesiums	35

2.7.1. Funktion des Kristallwassers im $CaPtCl_6 \cdot 6\ H_2O$ und $MgPtCl_6\ 6\ H_2O$ 35
2.7.2. Festkörperspektren im langwelligen Bereich 39
2.7.2.1. Diskussion der Spektren von $CaPtCl_6 \cdot 6\ H_2O$ 43
2.7.2.2. Diskussion der Spektren von $CaPtCl_6$ 43
2.8. Zusammenfassung der Ergebnisse und Strukturvorschlag für $CaPtCl_6 \cdot 6\ H_2O$ 44

3. Die Jodoplatinate (IV) des Rubidiums, Caesiums, Thalliums und Hydrazins 48

3.1. Einleitung 48
3.2. Strategie zur Klärung der analytischen und strukturellen Verhältnisse bei den Rubidium- und Caesium-jodoplatinaten (IV) 51
3.2.1. Lösungswege 51
3.2.2. Darstellungsmethoden 52
3.2.3. Analysen 54
3.2.3.1. Jodbestimmung 54
3.2.3.2. Alkalianalysen 56
3.2.3.3. Pt-Bestimmung 58
3.2.4. Die Zusammensetzung der Rubidium- und Caesium-jodoplatinate (IV) 58
3.2.5. Studium des Fremdioneneinbaus 60
3.2.6. Röntgenstrukturanalyse von Rb_2PtJ_6 64
3.2.6.1. Problemstellung 64
3.2.6.2. Intensitätsmessung 64
3.2.6.3. Pattersonsynthese und Strukturvorschlag 65
3.2.6.4. Fouriersynthese, Verfeinerung, Strukturfaktorrechnung 66
3.2.6.5. Ermittlung der analytischen Zusammensetzung 67
3.2.6.6. Parameter, Atomabstände und Winkel 69
3.2.6.7. Strukturdiskussion des Rb_2PtJ_6 70

3.2.7. Rekonstruktion der Formel $Rb_{1.35}Cs_{0.37}Pt_{1.07}J_6$ ... 73
3.3. Strukturuntersuchungen an Tl_2PtJ_6 76
3.3.2. Elementarzelle und Raumgruppe 77
3.3.3. Diskussion der Ergebnisse 78
3.4. Strukturuntersuchungen an einem hydrazinhaltigen Jodoplatinat (IV) 80
3.4.2. Strukturdiskussion 81
3.4.3. Modellfindung, Fouriersynthese, Verfeinerung 82
3.4.4. Strukturdiskussion 89

4. Experimenteller Teil 91

4.1. Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie 91
4.2. Tropfreaktion mit Tetrachlorkohlenstoff 93
4.3. Chemische Transportreaktionen im System Platin/Chlor/Erdalkalichlorid 95
4.3.1. Über den Umgang mit den wasserfreien Erdalkalihexachloroplatinaten 98
4.4. Spektroskopische Untersuchungen an Calciumhexachloroplatinaten 98
4.5. Analysen 99
4.5.1. Schnellmethode zur Bestimmung von Jod nach W. SCHÖNIGER 99
4.5.2. Bestimmung von Jod nach G.G. PETUCHOW und T.V. GUSZEWA 101
4.5.3. Jodbestimmung nach SCHÄFER und DOHMANN 101
4.5.4. Bestimmung von Rubidium und Caesium nach K. BOGUSLAWSKA und A. CYGANSKI 102
4.5.5. Flammenphotometrische Bestimmung von Rubidium und Caesium 103
4.6. Röntgenographische Aufnahmen 105

4.6.1. Pulver-Aufnahmen 105
4.6.2. Einkristallaufnahmen 113
4.7. Durchführung der Berechnungen 114
4.8. Tabellen der Strukturfaktoren 115

5. Zusammenfassung 125

6. Literaturverzeichnis 128

ooOoo

1. Einleitung und Problemstellung

Die Halogenokomplexe der Platinmetalle haben in der Anorganischen Chemie bei der Entwicklung grundlegender Struktur- und Bindungstheorien wiederholt eine wichtige Rolle gespielt. WERNER's [1] Arbeiten an Chloroplatinaten (IV) bildeten einen Teil der experimentellen Begründung der "Koordinationslehre". Ergebnisse der zahlreichen Untersuchungen zu den Isomerieerscheinungen an Platinkomplexen sind Bestandteile aller Lehrbücher über Komplexchemie. Erwähnenswert ist auch der weitgesteckte präparative Anwendungsbereich der Halogenoplatinate. Vor allem die Chloroplatinate (IV) dienen häufig als Ausgangsprodukte zur Synthese komplizierterer Platinverbindungen.

Besonders intensiv sind schon frühzeitig die in der Festkörperstruktur des K_2PtCl_6 -Typs kristallisierenden Alkalisalze der Hexahalogenoplatinwasserstoffsäure untersucht worden. In den letzten Jahren wurde mit den verschiedensten spektroskopischen Methoden (NQR [2], ESCA [3]) der Charakter der Platin-Halogen-Bindung erforscht.

Umso überraschender ist es, daß über die Lithium- und Natriumverbindungen, sowie über Erdalkali- und Schwermetallsalze praktisch keine gesicherten Angaben vorliegen. Die genannten Verbindungen kristallisieren aus ihren Lösungen oft nur schwierig und mit wechselnden Mengen an Kristallwasser aus. Ihre experimentelle Handhabung ist nicht einfach und erscheint im Hinblick auf das Ergebnis wenig lohnend. Erst die Erkenntnis, daß gerade bei der Untersuchung "einfacher" anorganischer Verbindungen in den letzten Jahren wichtige Ergebnisse gewonnen wurden, rückte diese Verbindungsklasse wieder in den Blickpunkt. Insbesondere sollten die Kristallstrukturen der wasserfreien Erdalkalihexachloroplatinate in strukturtheoretischer Sicht hochinteressant sein, da sie einen seltenen Verbindungstyp AMX_6 (X = Cl, Br, J) darstellen. Ähnliches gilt für die Jodoplatinate, die im Vergleich zu den

entsprechenden Chloro- und Bromokomplexen eine erstaunliche strukturelle Vielfalt zeigen. Der experimentellen Bearbeitung dieses Gebietes traten ungewöhnliche Schwierigkeiten entgegen, die teilweise verwickelten Redoxreaktionen zwischen Jod, schwerlöslichen Platinjodiden und leichtlöslichen Jodoplatinaten geschuldet sind.

Das erste Ziel der vorliegenden Arbeit war die Suche nach einem Weg zur präparativen Darstellung der wasserfreien Erdalkalihexachloroplatinate, um diese Verbindungsklasse physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden zugänglich zu machen. Daneben sollten, anknüpfend an vorangegangene Arbeiten MROZECK's [20], offene Fragen der Existenz und Struktur von Hexajodoplatinaten der Alkalimetalle beantwortet werden.

2. Über die Erdalkalisalze der Hexachloroplatinwasserstoffsäure

2.1. Zur Problematik

Wie bereits erwähnt, sind Verbindungen des Typs AMX_6 (X = Cl, Br, J) mit einatomigem Kation A und PtX_6-Baugruppen entweder wenig stabil oder überhaupt nicht bekannt. Kristallstrukturen dieser Verbindungsklasse scheinen bisher noch nicht untersucht. Sie können jedoch auf der Grundlage allgemeingültiger Gesetzmäßigkeiten in der Festkörperchemie hypothetisch diskutiert werden.

Nachdem zahlreiche spektroskopische Befunde den überwiegend kovalenten Charakter der Platin-Halogen-Bindung bewiesen haben, kann auch hier vom Vorliegen der oktaedrischen $PtCl_6^{2-}$-Baugruppe ausgegangen werden. Von den Erdalkalikationen bevorzugen Mg^{2+} und Ca^{2+} die Koordinationszahl sechs gegenüber Chlor. Beim Sr^{2+} und Ba^{2+} muß dagegen mit einer Erweiterung der Koordination auf sieben bzw. acht Liganden gerechnet werden. Aus der Zusammensetzung folgt somit, daß die Koordinationspolyeder um das Platin und die Erdalkalikationen verknüpft sein müssen. Die unterschiedliche Verknüpfung von Koordinationspolyedern z.B. über Ecken, Kanten und Flächen ist eines der wichtigsten Ordnungsprinzipien in der Systematik von Festkörperstrukturen.

Unter der Annahme oktaedrischer Koordination für Pt^{4+} und A^{2+} ergibt sich für das Chlor die extrem niedrige Koordinationszahl 2; der strukturelle Aufbau sollte Beziehungen zu den Strukturen von Trihalogeniden erkennen lassen.

$$MPtCl_6 = (M_{0.5}Pt_{0.5})Cl_3 = M'Cl_3 = M'Cl_{\frac{6}{2}}$$

Elektrostatisch besonders günstig ist die für Fluorokomplexe charakteristische Eckenverknüpfung mit linearen M-F-M - Bindungen (z.B Gerüststrukturen vom ReO_3- bzw. ScF_3 - Typ). Trichloride dagegen bilden praktisch ausnahmslos Schichten- oder Kettenstrukturen mit kanten- oder flächenverknüpften Koordinationsoktaedern. Der Bindungswinkel am Halogen liegt überwiegend im Bereich von 90°.

Strukturmodelle für Erdalkalihexachloroplatinate (IV) lassen sich in Übereinstimmung mit der üblichen Zuordnung des K_2PtCl_6 zum Antifluorit-Typ M_2X (M = Alkalikation, X = $PtCl_6^{2-}$ - Anion) auch auf der Grundlage der einfachen MX-Ionengitter gewinnen. Ausgehend vom K_2PtCl_6 - Typ wäre hier der ZnS - Typ zu diskutieren, bei dem drei $PtCl_6^{2-}$ - Oktaeder zur Koordination des Erdalkalikations beitragen. Als Koordinationszahl des Metalls ergibt sich dann zwangsläufig zwölf (vier Oktaederflächen), da nur so die Halogenatome gleichmäßig beansprucht werden:

$$MPtCl_6 = MCl_{\frac{12}{2}}Pt = ClM_{\frac{2}{12}}Pt_{\frac{1}{6}}$$

Aus der dritten Formulierung geht hervor, daß trotz maximaler Koordination der Erdalkalimetalle die Chloratome koordinativ ungesättigt bleiben. Das bisher bei allen Verbindungen dieses Typs beobachtete Kristallwasser könnte in diesem Sinne einen wichtigen Beitrag zur Stabilität des Gitters leisten. Zur Klärung des Problems wurden röntgenografische, spektroskopische und thermische Untersuchungen an hydratisierten Erdalkalisalzen der Hexachloroplatinwasserstoffsäure durchgeführt. Sie sollten einerseits zeigen, welche Funktion das Kristallwasser im Gitter besitzt, andererseits die Frage beantworten, ob eine Darstellung wasserfreier Proben durch Entwässerung möglich ist.

2.2. Überblick über bisherige Ergebnisse

Die ersten Untersuchungen über die Erdalkalihexachloroplatinate führte um 1830 P.A. v. BONSDORFF [6] durch. Er beschrieb ihre Darstellung durch Umsetzung der Erdalkalichloride mit Hexachloroplatinwasserstoffsäure. Reinere Produkte erhielt H. TOPSOE [7], der von den Erdalkalioxiden und -carbonaten ausging.

Die zum Teil widersprüchlichen Angaben über den Kristallwassergehalt dieser Verbindungen sind in folgender Tabelle kurz skizziert:

Tabelle 1

Verbindung	Wassergehalt	Autor
$MgPtCl_6$	6 H_2O	BONSDORFF [6]
	6 H_2O	TOPSOE [7]
	6 H_2O	PETERS [8]
$CaPtCl_6$	8 H_2O	BONSDORFF [6]
	9 H_2O	TOPSOE [7]
	8 H_2O	PETERS [8]
$SrPtCl_6$	8 H_2O	BONSDORFF [6]
$BaPtCl_6$	4 H_2O	BONSDORFF [6]
	4 H_2O	TOPSOE [7]
	6 H_2O	PETERS [8]
	6 H_2O	GIRE [9]

GIRE [9] studierte den thermischen Abbau von $BaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$. Aus den Chlor-Drucken des dissoziierenden $BaPtCl_6$ leitete er die Beziehung

$$\log p_{Cl_2} = -3446,3/T + 7,7 \log T - 17,417$$

ab, womit sich die Zersetzungstemperatur bei 760 Torr auf 676°C berechnet. L. WÖHLER und P. BALZ [10] bezweifeln diese Ergebnisse aufgrund ihrer Messungen an Na_2PtCl_6. Bereits 1906 wurde der Versuch einer kristallographischen Analyse unternommen. Durch optische Vermessung fand GROTH [11] bei $MgPtCl_6 \cdot 6H_2O$ trigonale Symmetrie mit dem Achsenverhältnis a : c = 1 : 0,5169 und α = 112°10'. $BaPtCl_6 \cdot 6H_2O$ sollte seiner Beobachtung nach monoklin kristallisieren. Das Achsenverhältnis erkannte er mit

$$a : b : c = 0,9645 : 1 : 1,4949 \text{ und } \beta = 102°15'.$$

Die jüngsten Untersuchungen stammen von rumänischen Autoren. CIOMARTAN, DAN, NEGIOU und DUMITRU [12] indizierten Pulveraufnahmen von $CaPtCl_6 \cdot 8H_2O$. Sie fanden eine orthorhombische Elementarzelle mit a = 7,827, b = 6,671 und c = 11,365.

2.3. Darstellung der Verbindungen

In der Literatur wird zur Darstellung der Erdalkalisalze die Umsetzung der freien Hexachloroplatinwasserstoffsäure mit den entsprechenden Metallchloriden, -oxiden oder -carbonaten empfohlen.

Diese Methoden wurden nachvollzogen und die Reinheit der Proben durch den Vergleich der Guinier-Aufnahmen überprüft.

Das Hauptproblem war die hervorragende Wasserlöslichkeit der Verbindungen und der geringe Temperaturgradient der Löslichkeit. So konnten aus wäßrigen Lösungen stets nur feinkristalline Proben erhalten werden und eine Abtrennung von Verunreinigungen durch Umkristallisation gelang nur unvollständig. Die Umsetzungen mußten daher stets im stöchiometrischen Verhältnis vorgenommen werden, um eine verlustreiche Umkri-

stallisation zu vermeiden. Der Einsatz der Chloride als Ausgangsprodukte für die Umsetzung mit H_2PtCl_6 erwies sich dabei als besonders ungünstig, da keine quantitative Reaktion erzielt werden konnte. Die Endprodukte lassen sich zudem kaum reinigen, da die Chloride etwa die gleiche Löslichkeit besitzen. Nachdem Erdalkalioxide in reiner Form im Handel nicht erhältlich und zudem schwer zu handhaben sind, erscheint es zweckmäßig, von den Erdalkalicarbonaten auszugehen. Die Neutralisation der H_2PtCl_6 - Lösung mit Erdalkalicarbonat stellt den bequemsten Weg zur Darstellung reiner Proben dar.

Um die für die Strukturuntersuchungen nötigen Einkristalle zu erhalten, wurden zuerst Verdampfungsmethoden angewendet. Während sich auch beim sehr langsamen Eindampfen keine Einkristalle bildeten, konnte beim Calciumhexachloroplatinat durch Verdunsten des Lösungsmittels an der Luft nach 8 Tagen eine durchscheinende, feste Schicht von ca. 2 mm Dicke erhalten werden. Aus ihr ließen sich durch mechanischen Druck Einkristalle herausbrechen. Die einzelnen Kristalle sind jedoch luftempfindlich; sie bekommen nach einigen Minuten eine schmierige Oberfläche, werden undurchsichtig und fangen langsam an zu zerfließen. Für die kristallographischen Untersuchungen wurden die ausgesuchten Einkristalle sofort mit "Uhu-plus" umhüllt und auf Quarzfäden aufgeklebt.

Die in der präparativen Kristallchemie vielfach bewährte Hydrothermalsynthese führte beim Bariumhexachloroplatinat (IV) zum Erfolg. Im Einschlußrohr wurde eine heißgesättigte, wäßrige Lösung der Salze etwa 24 Stunden auf 130° erhitzt. Nach achtstündiger linearer Abkühlung bildeten sich Einkristalle. Die Versuchsbedingungen konnten bequem in einem Trockenschrank erreicht werden.

Leider blieben die oben beschriebenen Methoden beim Magnesium- und Strontiumsalz erfolglos. Auch bei Variation der Versuchsparameter ergaben sich keine besseren Resultate. Es fielen immer mikrokristalline Produkte an.

2.4. Entwässerungsversuche mit thermischen Methoden

2.4.1. Bestimmung des Kristallwassergehalts

Der Wassergehalt der nach den beschriebenen Methoden isolierten Kristalle schwankte auch nach vorsichtiger Trocknung, z.B. mit organischen Lösungsmitteln, erheblich.

Die nachfolgenden thermischen Untersuchungen ergaben, daß ein Teil des Kristallwassers bereits bei sehr niedrigen H_2O - Partialdrucken bzw. Temperaturen (z.B. $SrPtCl_6 \cdot 8\ H_2O$ verliert bei 45^oC zwei Mol Kristallwasser) sehr leicht abgespalten wird. Andererseits wird auch das an der Oberfläche der Kristalle gebundene Haftwasser von den gut wasserlöslichen, hygroskopischen Kristallen festgehalten.

Erst eine Entwässerung über $CaCl_2$ bei Zimmertemperatur und Vakuum (ca. 40 Torr) entfernte das oberflächlich festgehaltene Wasser und führte zur Gewichtskonstanz der Proben. Die Bestimmung des Kristallwassergehalts erfolgte mit Hilfe eines Universal-Verbrennungsautomaten CHN - Mikro nach Monar (Fa. Heraeus).

Sie ergab im Mittel folgende Werte:

$$MgPtCl_6 \cdot 6\ H_2O \pm 0{,}7\ H_2O$$

$$CaPtCl_6 \cdot 6\ H_2O \pm 0{,}7\ H_2O$$

$$SrPtCl_6 \cdot 8\ H_2O \pm 0{,}7\ H_2O$$

$$BaPtCl_6 \cdot 2\ H_2O \pm 1\ H_2O$$

Die Fehlergrenze gibt die maximale Abweichung von 3 - 4 Messungen an. Mit der thermogravimetrischen Analyse stehen die Ergebnisse in Einklang.

Ein Vergleich mit den von BONSDORFF [6], TOPSOE [7] und PETERS [8] erhaltenen Werten ergibt eine Übereinstimmung beim $MgPtCl_6 \cdot 6\ H_2O$

und beim $SrPtCl_6 \cdot 8\ H_2O$. Bei $CaPtCl_6 \cdot 6\ H_2O$ finden die genannten Autoren einen um 2 - 3 Mol und beim $BaPtCl_6 \cdot 2\ H_2O$ um 2 - 4 Mol höheren Kristallwassergehalt. Dies kann einerseits auf die vor ca. 100 Jahren sicherlich beschränktere Experimentaltechnik zurückzuführen sein. Eine Fehlergrenze von $\pm$ 0,3 % konnte auch bei den Messungen mit dem Verbrennungsautomaten nicht unterschritten werden. Sie führt beim $BaPtCl_6 \cdot 2\ H_2O$ bereits zu einer Schwankung um $\pm$ 1 H_2O ! Es ist andererseits auch möglich, daß die Salze in nicht genügend getrocknetem Zustand analysiert wurden und deshalb tatsächlich über einen höheren Wassergehalt verfügten.

2.4.2. Bindungsarten des Kristallwassers im Gitter

Die Frage, ob die thermische Entwässerung der Hydrate zu einer brauchbaren Methode zur präparativen Darstellung von wasserfreien Erdalkalihexachloroplatinaten ausgebaut werden kann, ist bei Kenntnis der Bindungsverhältnisse theoretisch zu beantworten. Nachdem die gewünschten Verbindungen, wie die meisten Platinverbindungen, thermisch instabil sind, kann eine Entwässerung nur bei tiefen Temperaturen erfolgreich verlaufen. Dies bedingt wiederum, daß nur schwache Bindungen zwischen den Wassermolekülen und den anderen Kristallbausteinen existieren dürfen.

Die lockerste Form der Bindung von Kristallwasser im Festkörper stellt das Haftwasser dar, das nur oberflächlich absorbiert ist. Durch geeignete Trockenmittel läßt es sich normalerweise umstandslos entfernen. Trotzdem können letzte Spuren Haftwasser so festgehalten werden, daß zu ihrer Entfernung etwa die thermische Energie in der Größenordnung der Gitterwasserabgabe nötig ist.

Am häufigsten verbreitet ist die Form der Bindung als Gitterwasser. Es wird in Hohlräume des Gitters eingelagert und durch van der Waal's - Kräfte festgehalten. Ähnlich wie beim Haftwasser ist auch in diesem Falle die gebundene Menge von äußeren Bedingungen, wie Luftdruck, Wasserdampfdruck, Temperatur abhängig. Lediglich die oberste Grenze der Wasseraufnahme ist durch die Zahl der Hohlräume bestimmt (Beisp.: Feldspat, Zeolith).

Im Unterschied hierzu ist das Koordinationswasser zur Ausbildung des Gittertyps unbedingt erforderlich. Es läßt sich nicht ohne empfindliche Störung des Gitterverbands entfernen, m.a.W. es bestehen Bindungskräfte in der Größenordnung von Komplexbindungen. Der Gehalt ist in diesem Fall exakt stöchiometrisch.

2.4.3. Untersuchungsmethoden

Welche Formen der Kristallwasserbindung vorliegen, sollte mit Hilfe von Differentialthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TGA) in Kombination mit spektroskopischen Untersuchungen - soweit möglich - geklärt werden.

Die Thermogravimetrie dient zur Registrierung aller Gewichtsveränderungen, die eine Substanz bei thermischer Energiezufuhr erfährt. In Ergänzung hierzu führt man meist eine Differentialthermoanalyse durch. Die DTA liefert nicht nur die genauen Abbautemperaturen, sie erfaßt auch alle übrigen kalorischen Effekte, die nicht mit Gewichtsveränderungen verbunden sind (Schmelz- und Sublimationsvorgänge, Sinterung, Modifikationswandel).

Durch röntgenographische Untersuchung der Abbauprodukte mit Pulvermethoden kann die Frage beantwortet werden, ob in Salzen der Erdalkalichloroplatinate (IV) ausschließlich Gitterwasser vorliegt oder nicht. Sollte letzteres zutreffen, dann müssen sich die Salze ohne Veränderung des Strukturtyps vollständig entwässern lassen.

2.4.4. Ergebnisse der thermischen Analysen

Die angegebenen Interpretationsschemata des thermischen Abbaues resultieren aus DTA- und TGA - Messungen (siehe Abb. 1, 2, 3, 4, s. S. 11, 12, 14, 16) und den Guinier-Aufnahmen der Abbauprodukte.

$MgPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ und $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$

Abbauschema des $MgPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$

$$MgPtCl_6 \cdot 6\,H_2O \xrightarrow{125^\circ} MgPtCl_6 \cdot 3\,H_2O \xrightarrow{290^\circ} MgPtCl_6 \cdot H_2O$$

$$\xrightarrow{656^\circ} MgCl_2 + Pt$$

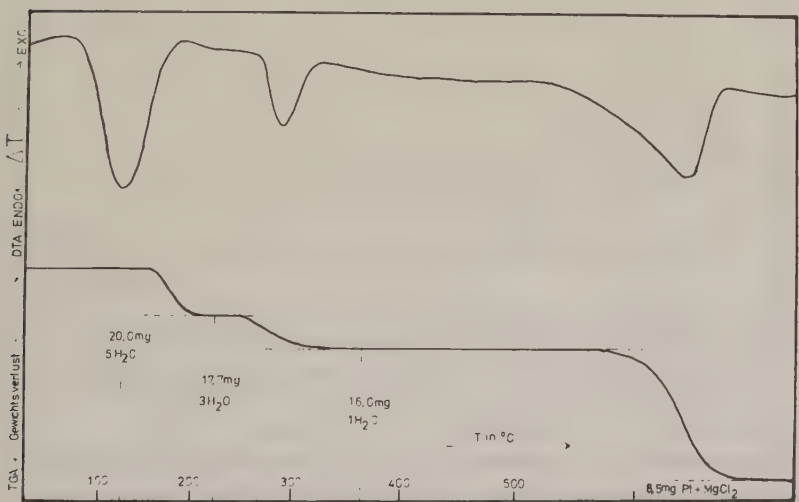


Abb. 1 : DTA- und TGA - Diagramm von $MgPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$

Abbauschema des $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$

$$CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O \xrightarrow{162^o} CaPtCl_6 \cdot 4{,}7\,H_2O \xrightarrow{211^o} CaPtCl_6 \cdot 3\,H_2O$$

$$\xrightarrow{287^o} CaPtCl_6 \cdot H_2O \xrightarrow{577^o} CaCl_2 + Pt$$

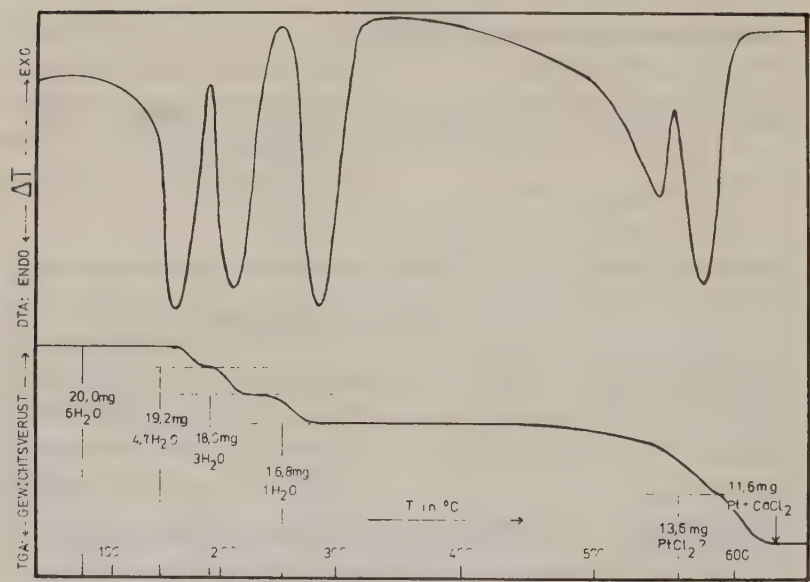


Abb. 2 : DTA- und TGA-Diagramm von $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$

Die Guinieraufnahmen der beiden Hexahydrate sind weitgehend identisch; auftretende Differenzen dürften wahrscheinlich auf Intensitätsunterschiede infolge des unterschiedlichen Streuvermögens von Mg^{2+} und Ca^{2+} zurückzuführen sein. Es kann daher auf Isotypie geschlossen werden - eine in der Natur weit verbreitete Erscheinung bei Magnesium- und Calciumverbindungen. Auch die thermischen Abbaukurven der beiden

Salze zeigen Parallelitäten. Die Hexahydrate gehen bei relativ niedrigen Temperaturen unter Abgabe von drei Mol Kristallwasser in die verhältnismäßig stabilen Trihydrate über. Das Calciumsalz scheint lediglich einen stärkeren Widerstand bei der Abgabe der ersten Mole Kristallwasser zu leisten. Deutlich wird dies durch die höheren Abbautemperaturen und durch den zusätzlichen Abbauschritt bei 162°C. Oberhalb 300°C verlieren die Trihydrate weitere zwei Mole Kristallwasser. In dem entstehenden Monohydrat ist das letzte Mol H_2O ungewöhnlich fest gebunden. Nachdem seine Abspaltung mit dem Zusammenbruch des Gitters des Hexachloroplatinats verbunden ist, muß ihm bei der Koordination der Erdalkalikationen und der Anionen eine ausschlaggebende Rolle zukommen.

Offenbar ist, bedingt durch die höhere Ladungsdichte am Kation und die kürzeren Kation - Anion - Abstände der Beitrag des Erdalkalikations zur Gitterenergie beim Mg^{2+} größer als beim Ca^{2+}, da eine um ca. 80°C höhere Zersetzungstemperatur beobachtet wird. Zu diskutieren ist auch eine Erniedrigung der Zersetzungstemperatur beim $CaPtCl_6 \cdot H_2O$ als Folge der Bildung von besonders stabilen Calciumchlorid-Hydraten. Der Partialdruck des H_2O ist bei der Zersetzung von $CaPtCl_6 \cdot H_2O$ genügend hoch, um die Bildung von $CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ und $CaCl_2 \cdot 4\,H_2O$ zu ermöglichen, deren Entstehung röntgenographisch nachgewiesen werden konnte.

Die Zersetzungstemperaturen liegen weit oberhalb der Stabilitätsgebiete von binären Platinhalogeniden (z.B. $P_{Cl_2} = 1$ atm bei 520°C für $PtCl_2$), so daß als Endprodukte nur Platinmetall, Chlor und Erdalkalichloride entstehen.

Die Pulverdiagramme der beim thermischen Abbau beobachteten Hydrate sind außerordentlich ähnlich. Die Abmessungen des Gitters und die Lagen der schwereren Atome Platin, Chlor und Erdalkali bleiben mithin auch bei der Abspaltung von fünf der sechs Mole Kristallwasser erhalten.

$SrPtCl_6 \cdot 8\ H_2O$

Abbauschema:

$$SrPtCl_6 \cdot 8\ H_2O \xrightarrow{49^\circ} SrPtCl_6 \cdot 6\ H_2O \xrightarrow{147^\circ} SrPtCl_6 \cdot 4\ H_2O$$

$$\xrightarrow{196^\circ} SrPtCl_6 \cdot 2\ H_2O \xrightarrow{222^\circ} SrPtCl_6 \cdot H_2O \xrightarrow{255^\circ}$$

$$SrPtCl_6 \cdot 0{,}5\ H_2O \xrightarrow{580^\circ} SrCl_2 + Pt$$

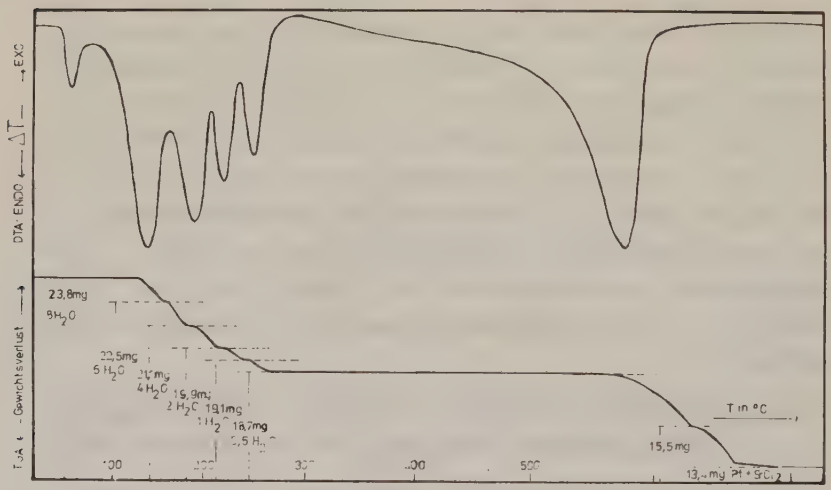


Abb. 3 : DTA- und TGA-Diagramm von $SrPtCl_6 \cdot 8\ H_2O$

Das orangerote Oktahydrat spaltet beim Erwärmen bereits bei sehr tiefer Temperatur zwei Mol Kristallwasser ab. Gegen die Vermutung von oberflächlich gebundenem Wasser spricht der scharfe Peak bei $45^\circ C$ im DTA-Diagramm.

Das Hexahydrat erleidet im Bereich zwischen 150 und 200°C einen Abbau über die Stufen des Tetra- und Monohydrats zum Halbhydrat.

Diese Phase ist wiederum außerordentlich stabil und zersetzt sich erst oberhalb 580°C in $SrCl_2$, Cl_2 und Platinmetall. Kurz vor dem Zersetzungspunkt der Gewichtskurve ist eine Stufe (wie beim $CaPtCl_6 \cdot 6\ H_2O$) angedeutet, deren thermischer Effekt im DTA-Diagramm von dem breiten Zersetzungspeak überdeckt wird. Aus der Gewichtsdifferenz kann auf die intermediäre Bildung von $PtCl_2$ geschlossen werden, dessen Stabilitätsgrenze bei diesen Temperaturen liegt.

Die Guinier-Diagramme des vollhydratisierten Salzes und der einzelnen Abbaustufen zeigen keinerlei Ähnlichkeiten mit den entsprechenden Magnesium- und Calciumsalzen. Die dichtere Reflexfolge zu sehr kleinen Glanzwinkeln deutet auf eine vergrößerte Elementarzelle hin. Beim Abbau treten zwar zusätzliche Reflexe auf, jedoch bleibt die grundsätzliche Reflexanordnung erhalten. Die Deutung, daß auch hier, wie beim $MgPtCl_6 \cdot 6\ H_2O$ und $CaPtCl_6 \cdot 6\ H_2O$, die Elementarzellabmessungen beim Abbau erhalten bleiben, ist jedoch etwas problematisch.

$BaPtCl_6 \cdot 2\ H_2O$

Abbauschema:

$$BaPtCl_6 \cdot 2\ H_2O \xrightarrow{125^\circ} \text{Sinterung} \xrightarrow{240^\circ} BaPtCl_6 \cdot H_2O$$

$$\xrightarrow{592^\circ} BaCl_2 + Pt$$

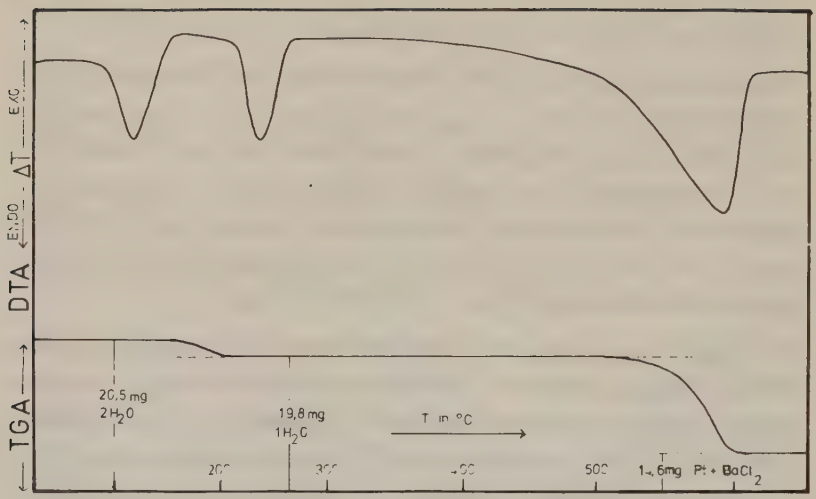


Abb. 4 : DTA- und TGA - Diagramm von $BaPtCl_6 \cdot 2\ H_2O$

Auch hier ist auf den Pulverdiagrammen bis zur endgültigen Zersetzung keine Änderung der Linienfolge zu erkennen.

Auf dem DTA-Diagramm erscheint bei 125°C ein Wärmeverbrauch, der weder mit einer Gewichtsveränderung noch mit einem sichtbaren Modifikationswandel verknüpft ist.

Es könnte sich hierbei um eine Sinterung (Kristallwachstum) handeln. Denkbar ist auch eine Strukturumwandlung, bei der lediglich die Orientierung der Wassermoleküle im Kristallgitter verändert wird. Bei Röntgenuntersuchungen, besonders mit Pulvermethoden, können nur die Lageveränderungen der große Intensitätsbeiträge verursachenden Schweratome, im vorliegenden Fall Platin und Barium, mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die Beiträge der leichten Atome verschwinden im Untergrund.

Auffällig ist auch beim Bariumsalz die hohe thermische Stabilität des Monohydrats, das sich oberhalb 592°C in Platinmetall, die Hochtemperaturform des $BaCl_2$, Wasser und Chlor zersetzt.

2.4.5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Erdalkalichloroplatinate (IV) lassen sich nicht durch thermische Entwässerung der Hydrate gewinnen, da das letzte Mol Kristallwasser erst bei hohen Temperaturen ($T > 580^{o}C$) abgegeben wird. Oberhalb dieses Temperaturbereichs sind Chloroplatinate ebenso wie Platinchloride nicht mehr stabil und zersetzen sich zu Platinmetall und Erdalkalichloriden.

Zur Absicherung dieses Resultats wurden alle Proben auf eine Temperatur knapp diesseits des Zersetzungspunktes erhitzt ($400^{o}C$) und anschließend spektroskopisch untersucht. Alle Proben enthielten Wasser, wie die Banden bei 3600 - 3200 cm^{-1} (O-H- stretching) und 1630 cm^{-1} (H-O-H -bending) bewiesen.

2.5 Versuche zur Darstellung wasserfreier Proben

2.5.1. Umsetzungen mit Tetrachlorkohlenstoff

Eine Methode im offenen System beschreibt M. DELEPINE [13]. Er erhielt durch Eintropfen von CCl_4 in ein Reaktionsgefäß mit innigst vermischtem Platin und Kaliumchlorid bei $600^{o}C$ das Kaliumhexachloroplatinat (IV). Hierbei wirkt Hexachloräthan als Chlorierungsmittel. Analog zu dieser Umsetzung - im folgenden kurz als Tropfreaktion bezeichnet - wurden zahlreiche Versuche mit binären Erdalkaliverbindungen (Erdalkalichloride und -pseudohalogenide) unternommen. Dabei wurden vor allem solche Erdalkaliverbindungen eingesetzt, die aufgrund ihrer relativ niedrigen Gitterenergien eine gute Umsetzung erwarten ließen. Alle diese Versuche führten jedoch nicht zu den gewünschten Erd-

alkalihexachloroplatinaten. Eine Zusammenstellung der mittels der Tropfreaktion erzielten Ergebnisse bringt nachfolgend Tabelle 2 :

Tabelle 2 Ergebnisse der Tropfreaktionen mit CCl_4

Ausgangsprodukte	Reaktionsbedingungen	Endprodukte
$BaCl_2$ - Pt	580°C (4 Stunden) Tropfenfolge langsam	$BaCl_2$ - Pt C_2Cl_6
dto.	550°C (2 Stunden) Tropfenfolge schnell	dto.
CaS - Pt	550°C (2 Stunden) Tropfenfolge schnell	CaS - Pt keine Reaktion
$Ba(SCN)_2$ - Pt	500°C (2 Stunden) Tropfenfolge schnell	$BaCO_3$ * - Pt -C BaS - $BaSO_4$

* Bildung von $BaCO_3$ und $BaSO_4$ erfolgt unter Einfluß von O_2

Für die Umsetzungen mit $BaCl_2$ ergab sich durch Vergleich der Guinier-Pulveraufnahmen der Ausgangs- und Endprodukte, daß keine Reaktion zustande kam. An den kälteren Stellen der Reaktionsapparatur schlug sich C_2Cl_6 als verunreinigte orange-gefärbte Substanz nieder. Diese Färbung verschwand durch Behandeln mit organischen Lösungsmitteln und es blieben die farblosen Kristalle des C_2Cl_6 zurück. Dieselbe Situation ergab sich beim CaS, das sich ebenfalls mit CCl_4 nicht umsetzte. Als Grund für das Nichtzustandekommen obiger Reaktionen werden die relativ hohen Gitterenergien der Erdalkaliverbindungen gegenüber den entsprechenden Alkaliverbindungen angenommen (ca. 4 x so groß).

Die Endprodukte der Umsetzung mit $Ba(SCN)_2$ entsprechen denen des thermischen Abbaus dieser Verbindung in Gegenwart von Sauerstoff.

Lediglich $BaCO_3$ tritt hier nicht auf, da es sich zu $BaCl_2$ und CO_2 weiterzersetzt hat. Durch Pyrolyse organischer Verbindungen entsteht außerdem noch Kohlenstoff.

Eine andere Umsetzungsmethode mit CCl_4 ist von TYREE et al. [14] entwickelt worden. Sie erhielten durch Ampullenreaktionen von Metalloxiden und CCl_4 im Autoklaven bei 400°C verschiedenartige Übergangsmetallhalogenide. Eine analoge Reaktion mit Erdalkalioxiplatinaten, z. B. einem den Alkalioxidplatinaten vergleichbaren $BaPtO_3$, könnte u. U. zur Bildung wasserfreier Erdalkalihexachloroplatinate führen. Allerdings steht einer derartigen Bildung die hohe Stabilität der Erdalkalioxidchloride entgegen. Aus diesen Überlegungen heraus wurde diese Darstellungsmethode nicht versucht.

Nach dem Ausscheiden der Umsetzungen mit Tetrachlorkohlenstoff bot allein die Methode des chemischen Transports die Chance der Darstellung wasserfreier Erdalkalihexachloroplatinate.

2.5.2. Transportreaktion im System Platin / Chlor / Erdalkalichlorid

Nach Ergebnissen von PILBROW [15] wird $PtCl_4$ in geschlossenem System, bei einem Cl_2-Druck von 2 atü in einem Temperaturgefälle von 900 → 300°C, transportiert. Da der Transport in der Gasphase über Platinchloride verläuft, ist eine Synthesereaktion mit gasförmigen Erdalkalichlorid dann zu erwarten, wenn es gelingt, der Gasbewegung eine Sublimation von Erdalkalichlorid zeitlich und räumlich zu überlagern. Der Vorteil dieses Synthesewegs sollte darin bestehen, daß ein variabler Temperaturbereich für die Reaktion zur Auswahl steht.
Je nachdem, ob die das Platinchlorid transportierende Reaktion exotherm oder endotherm verläuft, kann eine Ausfällung des Hexachloroplatinats an einer heißeren oder kälteren Stelle des Reaktionsgefäßes

erfolgen. Voraussetzung ist allerdings, daß es gelingt, die Sublimationsstrecke möglichst weit mit der Transportstrecke zur Deckung zu bringen.

Die Durchführung der Versuche geschah mittels geschlossener Quarzampullen, die mit getrocknetem Chlor (p = ca. 4 at) gefüllt waren. Zunächst wurde das eine Ende der Ampulle mit einer Mischung aus wasserfreiem Erdalkalichlorid ($MgCl_2$ bzw. $CaCl_2$) und $PtCl_4$ beschickt und an die heißeste Stelle des Temperaturgefälles gebracht (ca. 950°C). Schon wenige Minuten nach dem Einbringen trat eine intensive Schwärzung am heißen Ende des Transportgefäßes ein. Offenbar hatte sich sofort alles $PtCl_4$ zu Pt und Cl_2 zersetzt. Nach einigen Tagen bildete sich am kalten Ende über einen größeren Bereich (300-450°C) ohne scharfe Trennlinie ein gelbbraunes und ein grünliches Pulver. Die röntgenographische Identifizierung ergab, daß es sich bei ersterem um Pt_6Cl_{12} , bei letzterem um $PtCl_3$ handelte.
Ein Saum von $CaCl_2$-Einkristallen befand sich in der Zone bei 550°.

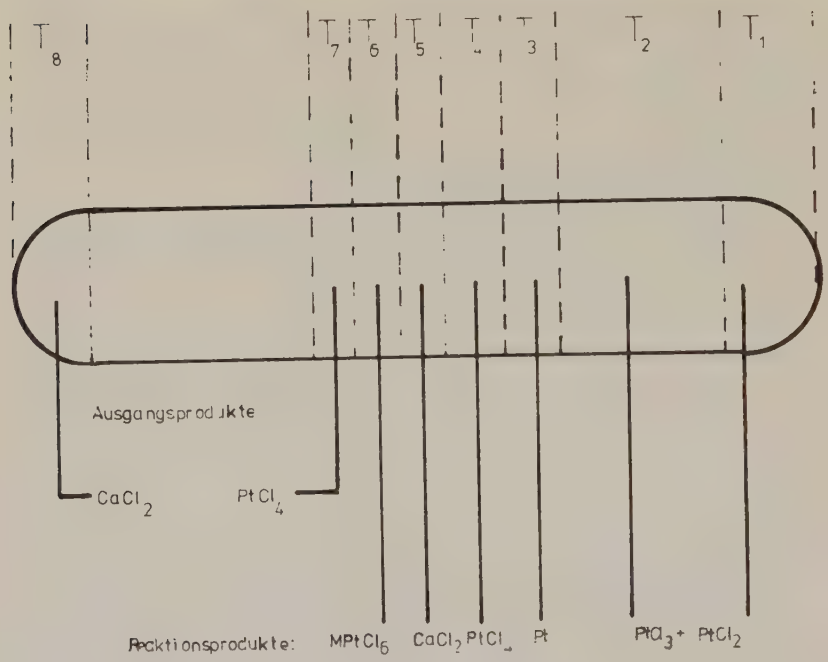
Weder optische noch spektroskopische Untersuchungen lieferten aber Hinweise für die Bildung eines Chloroplatinats. Auch $PtCl_4$ war im Reaktionsgefäß nirgends zu finden. Anscheinend wurde der Transport von Pt über ein Platinchlorid durch die Beimengung des Erdalkalichlorids behindert, so daß die $PtCl_x$ - Konzentration für die Bildung des Hexachloroplatinats zu gering war. Verständlich wird dies aus der Tatsache, daß das aus der Zersetzung von $PtCl_4$ stammende Pt sofort mit dem geschmolzenen Erdalkalichlorid eine Suspension eingeht und damit vor Angriffen des Cl_2-Gases weitgehend geschützt bleibt. Um dies zu umgehen, wurde der Versuchsaufbau dahingehend verfeinert, daß eine räumliche Trennung der beiden Ausgangsprodukte vorgenommen werden konnte. Etwa 10 cm vom "heißen" Rohrende entfernt wurde eine Ausbuchtung angebracht, die für die Lagerung des $PtCl_4$ vorgesehen war. Es war allerdings ungewiß, ob $PtCl_4$ bei dieser Temperatur (ca. 550°C)

noch transportiert wurde. Das Erdalkalichlorid mußte in der heißesten Zone verbleiben, um eine hinreichende Sublimationsdichte zu gewährleisten.

Nach Einbringen des beschickten Rohres in den Ofen konnte nach einigen Tagen bereits optisch eine Vielfalt von Reaktionsprodukten festgestellt werden. Spektroskopische Befunde bewiesen eindeutig, daß $PtCl_4$ und das gewünschte wasserfreie Erdalkalihexachloroplatinat gebildet wurden. Die Reaktionsprodukte sind in Abb. 5 (S. 22) an ihrem Ort und entsprechender Temperatur angegeben.

Der gleiche Versuch führte bei $MgCl_2$ als Ausgangsstoff zu noch größeren Ausbeuten. Bei $BaCl_2$ blieb die Reaktion aus.

Abb. 5 : Lage der Ausgangs- und Endprodukte im Transportsystem Platin / Chlor / Erdalkalichlorid und deren Verteilung im Temperaturgefälle (schematisiert).



T_8	= 950°C	T_4	= 400°C
T_7	= 650°C	T_3	= 350°C
T_6	= 550°C	T_2	= 100 - 200°C
T_5	= 500°C	T_1	= 50°C

(Infolge des hohen Temperaturgradienten sind die Temperaturangaben nur ungenau. Sie können um ± 50°C von obigen Werten abweichen).

Die Reaktionsprodukte wurden teils spektroskopisch (siehe auch Abschn. 2.7.) teils röntgenographisch identifiziert. Einen Überblick über das Reaktionsgeschehen zu erhalten, ist bei der Vielfalt der Entstehungsprodukte schwierig. Jedoch kann ein qualitatives Verständnis auf der Basis der theoretischen Behandlung von Transportreaktionen gewonnen werden. Derartige Arbeiten wurden bisher in der Hauptsache von SCHÄFER [16] geleistet. Er konnte bei einfachen Systemen sogar quantitative Voraussagen über Erfolgswahrscheinlichkeit und Ausbeuten machen. Die Grundlagen der Erkenntnisse SCHÄFER's sollen im folgenden kurz wiedergegeben werden

2.5.3. Chemische Transportreaktionen und ihre thermodynamische Interpretation

Unter chemischen Transportreaktionen versteht man den Transport eines festen oder flüssigen Stoffes A, der sich mit einem Gas B unter Bildung gasförmiger Produkte C umsetzt. Die gasförmigen Produkte C reagieren an anderen Stellen des Systems wieder zurück unter Abscheidung von A . Voraussetzung für den Transport ist die Reversibilität der heterogenen Reaktion und das Vorliegen eines Konzentrationsgefälles. Dieses kann sich bei Temperaturunterschieden, Änderung der Druckverhältnisse, Differenz der Bildungsenthalpien zweier Bodenkörper einstellen. Demnach lautet die allgemeine Transportgleichung:

$$x\,A\,(f, fl) + y\,B\,(g) \longrightarrow z\,C\,(g) \longrightarrow x\,A\,(f, fl) + y\,B\,(g)$$

Heterogene Hinreaktion — Heterogene Rückreaktion

Zone 1 — Zone 2

$\longrightarrow$

Konzentrationsgefälle

Man unterscheidet im wesentlichen zwei experimentelle Verfahren zum chemischen Transport:

1. Reaktionen im Strömungsverfahren. Das bei Raumtemperatur gasförmige Transportmittel B strömt im offenen System über den Bodenkörper A entlang eines Temperaturgefälles und transportiert ihn.

2. Reaktionen im geschlossenen System. Dem Stofftransport liegt Gasbewegung durch Strömung, Diffusion oder Konvektion zugrunde. Welche Art der Gasbewegung überwiegt, ist abhängig vom Druck. Die Transportrate ist dem Gesamtdruck proportional, wenn Konvektion vorliegt, sie ist ihm indirekt proportional, wenn Diffusion oder Strömung stattfindet.

Die Transportrate ist neben der Gasbewegung abhängig von der Partialdruckdifferenz ΔP von Ausgangs- und Endbodenkörper. Der Partialdruckdifferenz kommt bei Beurteilung der Transporteffekte die entscheidende Rolle zu: Die Partialdrucke können nämlich als Gleichgewichtsdrucke der an verschiedenen Stellen des Systems (T_1 und T_2) stattfindenden Reaktionen

$$x\,A\,(f, fl) + y\,B\,(g) \rightleftharpoons z\,C\,(g)$$

aufgefaßt werden. Nach obiger Reaktionsgleichung ist die Partialdruckdifferenz ΔP_C der transportierenden Verbindung C direkt proportional der Partialdruckdifferenz ΔP_B des Transportmittels B . Durch Vorgabe ist P_B meist so groß, daß er dem Gesamtdruck entspricht und ihm gegenüber P_C vernachlässigt werden kann.
Die Partialdruckdifferenz ΔP_B ist daher bei bekannter Gasbewegung ein direktes Maß für die transportierte Bodenkörpermenge. Die Gleichgewichtsdrucke sind über folgende Beziehung mit thermodynamischen Grundgrößen verknüpft (ohne Berücksichtigung der Stoffumsätze):

$$\frac{\Delta G^o}{RT} = -\ln K_P = \frac{\Delta H^o}{RT} - \frac{\Delta S^o}{R} \approx \ln P_B$$

Sind ΔH^o , ΔS^o und die Stoffumsätze der in obiger Gleichung vor-

kommenden Stoffe bekannt, dann kann ΔP_B berechnet werden. Solche Berechnungen sind von SCHÄFER unter speziellen Bedingungen (P = 1 atm, T_1 = 1073° K, T_2 = 1273° K) durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 veranschaulicht.

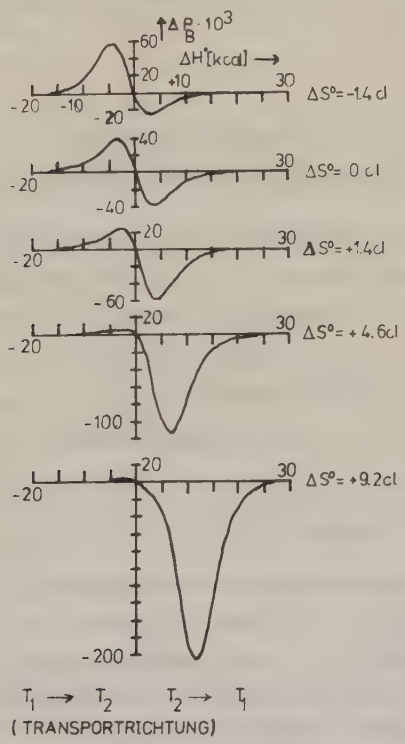


Abb. 6 : Bodenkörpertransport mit der Reaktion $A(f) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$

Aus den Kurven lassen sich eine Reihe von Regeln ableiten, die bei der Beurteilung der Erfolgswahrscheinlichkeit einer Transportreaktion von Nutzen sind. Der Kürze halber seien nur zwei der wichtigsten erwähnt:

1. Transport findet nur statt, wenn die Gleichgewichtslage des Systems nicht extrem ist (großer Absolutwert von ΔH^o).

2. Transport findet von der heißen zur kälteren Stelle statt, wenn die Reaktion endotherm ist. Umgekehrt wird die Substanz von kalt nach heiß bei exothermen Reaktionen transportiert.

2.5.4. Interpretation der Transportvorgänge im System Platin / Chlor / Erdalkalichlorid

Die dargestellten Reaktionsprodukte lassen sich erklären, wenn man die ablaufenden Vorgänge zwei verschiedenen Transportsystemen zuordnet. System Nr. 1 ist der Transport von niederen Platinchloriden über gasförmige, höhere Platinchloride von T_7 nach T_1. System Nr. 2 liegt dem Transport von Platin entsprechend

$$x\ Pt\ (f) + y/2\ Cl_2\ (g) \rightleftharpoons Pt_xCl_y\ (g)$$

$$(x, y = 1, 2, 3)$$

von T_7 nach T_3 zugrunde.

Beiden Systemen zugeordnete Reaktionsmöglichkeiten verlaufen unter Wärmeverbrauch, sind also endotherm. Zwischen den gasförmigen Reaktionsprodukten sind an der jeweils günstigsten Stelle des Temperaturprofils Synthesereaktionen möglich. Die Sublimationsstrecke des Erdalkalichlorids reicht bei $MgCl_2$ und $CaCl_2$ von T_8 bis T_5, womit sichergestellt ist, daß bei T_6 eine Synthesereaktion zwischen gasförmigem Erdalkalichlorid und gasförmigem Platinchlorid stattfinden kann.

Das Reaktionsschema läßt sich wie folgt formulieren:

I. Ausgangsreaktionen bei T_7 : Dissoziation von $PtCl_4$ unter Bildung von Platinmetall und den niederen Platinhalogeniden Pt_6Cl_{12} und $PtCl_3$.

(1) $6\ PtCl_4\ (f) \rightleftharpoons Pt_6Cl_{12}\ (f) + 6\ Cl_2 \qquad \Delta H > 0$

(2) $PtCl_4\ (f) \rightleftharpoons PtCl_3\ (f) + \frac{1}{2}\ Cl_2 \qquad \Delta H > 0$

(3) $PtCl_4\ (f) \rightleftharpoons Pt\ (f) + 2\ Cl_2 \qquad \Delta H > 0$

Die wichtigste Reaktion ist (3), da bei $T_7 = 650^{\circ}C$ - entsprechend den Ergebnissen von WIESE [5] und PILBROW [15] - kein Platinchlorid über längere Zeit beständig ist.

II. Transportreaktionen von Platinchloriden im Temperaturgefälle von $T_7 \longrightarrow T_1 , T_2$:

(4) $\frac{1}{6}\ Pt_6Cl_{12}\ (f) + Cl_2\ (g) \rightleftharpoons PtCl_4\ (g) \qquad \Delta H > 0$

Diese Reaktion entspricht weitgehend (1), jedoch wird durch die Sublimationsenthalpie des $PtCl_4$ das Vorzeichen der Reaktion geändert, d. h. endotherme Reaktion.

(5) $\frac{1}{6}\ Pt_6Cl_{12}\ (f) + Cl_2\ (g) \rightleftharpoons PtCl_3\ (g) \qquad \Delta H > 0$

(6) $PtCl_3\ (f) + \frac{1}{2}\ Cl_2\ (g) \rightleftharpoons PtCl_4\ (g) \qquad \Delta H > 0$

III. Transport von Platinmetall über Platinchloride im Temperaturgefälle von $T_7 \longrightarrow T_3$:

(7) $Pt\ (f) + Cl_2\ (g) \rightleftharpoons \frac{1}{6}\ Pt_6Cl_{12}\ (g) \qquad \Delta H > 0$

(8) $Pt\ (f) + 1,5\ Cl_2\ (g) \rightleftharpoons PtCl_3\ (g) \qquad \Delta H > 0$

(9) $Pt\ (f) + 2\ Cl_2\ (g) \rightleftharpoons PtCl_4\ (g) \qquad \Delta H > 0$

IV. Sublimationsreaktionen:

(10) $MCl_2\ (f) \longrightarrow MCl_2\ (f)$; (M=Mg, Ca), $T_8 \longrightarrow T_5$

(11) $Pt_6Cl_{12}\ (f) \longrightarrow Pt_6Cl_{12}\ (f) \qquad T_7 \longrightarrow T_1 , T_2$

V. Synthesereaktionen:

(12) $PtCl_4$ (g) + MCl_2 (g) $\longrightarrow$ $MPtCl_6$ (f) T_6

(13) 1/6 Pt_6Cl_{12} (g) + MCl_2 (g) + Cl_2 (g) $\longrightarrow$ $MPtCl_6$ (f) T_6

(14) 1/6 Pt_6Cl_{12} (g) + Cl_2 (g) $\longrightarrow$ $PtCl_4$ (f) T_4

(15) $PtCl_3$ (g) + 1/2 Cl_2 (g) $\longrightarrow$ $PtCl_4$ (f) T_4

Den hier aufgeführten Reaktionen kommt sicherlich nicht im gleichen Maße Bedeutung zu, teilweise schließen sie sich sogar gegenseitig aus (z.B. System III : Pt nimmt eine relativ schmale Temperaturzone bei T_3 ein, womit klar ist, daß nur ein bestimmter Δ H-Wert unter den drei möglichen zum Zuge kommt). Da aber weder bekannt ist, welche gasförmigen Platinchloride sich bevorzugt bilden, geschweige denn eventuelle ΔH^o und ΔS^o -Werte, muß die Frage der wahrscheinlichsten Reaktionsfolge offenbleiben.

In der Reihe der eingesetzten Erdalkalichloride $MgCl_2$, $CaCl_2$ und $BaCl_2$ ergab sich eine Abnahme in der Ausbeute des Erdalkalichloroplatinats (IV) (Ausbeute von $BaPtCl_6$ = 0). Dies kann einerseits der Erhöhung der Sublimationsenergien in der Reihe $MgCl_2 \longrightarrow BaCl_2$ zuzuschreiben sein, andererseits auch gitterenergetische Ursachen haben. Im ersten Fall führt die Verringerung der Sublimationsdichte und der Sublimationsstrecke zu einer Abnahme der Ausbeute. Sehr deutlich war dieses Phänomen bei der Reaktion mit $BaCl_2$ zu beobachten: die Abscheidung sporadisch verteilter $BaCl_2$ - Kristalle reichte nur bis in eine Temperaturzone von 750°C (der Pt_xCl_y - Transport beginnt erst bei ca. 650°C). Im zweiten Fall kann man davon ausgehen, daß die Abnahme der Ladungsdichten in der Reihe $Mg^{2+} \longrightarrow Ba^{2+}$ zu einer Verringerung der Gitterenergien führt und deshalb die Bildung der schwereren Erdalkalichloroplatinate(IV) unter den angegebenen Bedingungen nicht mehr begünstigt ist.

2.5.5. Chemische Eigenschaften der wasserfreien Erdalkalihexachloroplatinate

Wie erwähnt fallen sowohl das Magnesium-, als auch das Calciumhexachloroplatinat in Form durchscheinender Einkristalle an. Die Farbe der Mg-Verbindung ist hellgelb; das Ca-Salz zeigt eine goldgelbe Färbung. Die kleinen Kristallblättchen dieser Verbindung sind meist elektrostatisch aufgeladen, was ihre Isolierung aus dem Transportgefäß etwas schwierig gestaltet.

Die wasserfreien Erdalkalihexachloroplatinate sind, wie zu erwarten, extrem hygroskopisch. Sie lagern selbst bei noch so kurzer Berührung mit der Atmosphärenluft, sofort Wassermoleküle in ihr Gitter ein. Bezüglich des hygroskopischen Verhaltens beider Verbindungen lassen sich keine Unterschiede feststellen; beide sind gleichermaßen wasserempfindlich.

Das Lösungsverhalten der wasserfreien Erdalkalihexachloroplatinate entspricht allgemein dem von Ionenkristallen. In polaren Lösungsmitteln gehen sie extrem schnell in Lösung, in unpolaren dagegen überhaupt nicht. Bei optischer Beobachtung unter dem Mikroskop läßt sich kein Unterschied im Löslichkeitsverhalten zwischen der Magnesium- und der Calciumverbindung feststellen. Eine detaillierte Übersicht des Lösungsverhaltens bringt Tabelle 3.

Tabelle 3 : Lösungsverhalten der wasserfreien Erdalkalihexachloroplatinate

Lösungsmittel	Natur d. Lösungsm.	Löslichkeit
Wasser	polar	extrem gut
Äthanol	polar	gut, etwas langsamer als in H_2O
Essigester	unpolar	unlöslich
Tetrachlorkohlenstoff	unpolar	unlöslich
Benzol	unpolar	unlöslich

2.6. Röntgenographische Untersuchungen

2.6.1. $MgPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ und $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$

Aufgrund weitgehender Koinzidenzen hinsichtlich Reflexfolge und -intensität auf den Pulverdiagrammen kann man davon ausgehen, daß $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ und $MgPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ isotyp sind. Beim $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ gelang die Herstellung von Einkristallen (siehe Abschn. 2.3.). Die aus dem glasartigen Festkörper herausgebrochenen Stücke wiesen keinerlei erkennbar - regelmäßige Konturen auf. Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen (0. - 2. Schicht) um $[0\,1\,0]$ deuteten auf eine monokline, A-flächenzentrierte Elementarzelle hin. Die Gitterkonstanten dieser Zelle betragen

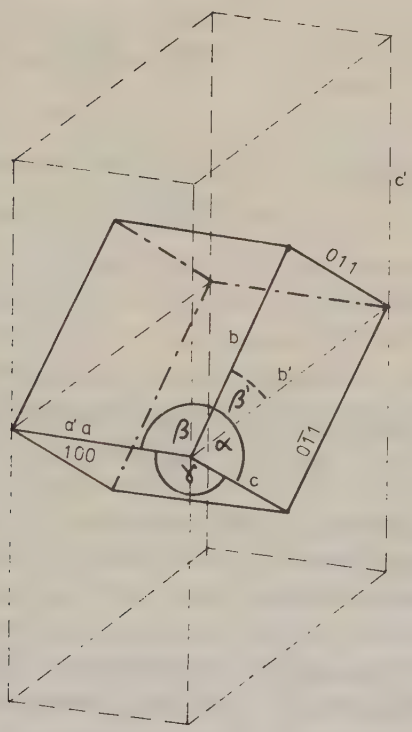
$$a = 7.064\ \text{Å} \qquad b = 10.501\ \text{Å} \qquad c = 9.664\ \text{Å} \qquad \beta = 96.9^{\circ}$$

Jedoch war das Vorhandensein einer Spiegelebene senkrecht auf $[0\,1\,0]$ aus der Drehkristallaufnahme nicht eindeutig zu erkennen. Endgültigen Aufschluß ergaben Precessionsaufnahmen (0. und 1. Schicht) längs $[0\,1\,0]$ und $[0\,0\,1]$. Sie brachten zutage, daß tatsächlich keine Spiegelebene senkrecht auf $[0\,1\,0]$ vorhanden war und somit trikline Symmetrie vorlag. Aus der A-zentrierten, monoklinen Zelle mußte die primitive trikline Zelle transformiert werden. Aus der Abb. 7 ist ersichtlich, daß hierbei die Relationen

$$a_{triklin} = a_{monoklin}$$
$$b_{triklin} = \frac{1}{2}\, t_{0\bar{1}1}$$
$$c_{triklin} = \frac{1}{2}\, t_{011}$$
$$\alpha_{triklin} = \measuredangle\, t_{011} \text{ und } t_{0\bar{1}1}$$
$$\beta_{triklin} = \measuredangle\, t_{100} \text{ und } t_{0\bar{1}1}$$
$$\gamma_{triklin} = \measuredangle\, t_{100} \text{ und } t_{011}$$

gelten.

Abb. 7 : Räumliche Verhältnisse im Kristallsystem von $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$



------- monokline, A-flächenzentrierte Zelle (a' , b' , c' , ß')

——— triklin-primitive Elementarzelle (a , b , c , α, ß , γ)

Kristalldaten von $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$

Formelgewicht : 555,888

triklin

a	= 7,066 ± 0.017 Å		α	= 94.36 ± 0.22 °	
b	= 7,157 ± 0.024 Å		ß	= 97,24 ± 0.35 °	
c	= 7,185 ± 0.024 Å		γ	= 97.16 ± 0.19 °	

Verfeinerte Gitterkonstanten aus 22 standardisierten Pulverreflexen

Zellfolumen : V_{EZ} = 356.13 $Å^3$

Z = 1.

$\rho_{rö}$ = 2,592 g/cm^3

ρ_{pyk} = 2,49 g/cm^3

Raumgruppe : P 1 oder P $\bar{1}$

Nach Kenntnis der Gitterkonstanten des $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ gelang eine Pulverindizierung auch beim $MgPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$.

Kristalldaten von $MgPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$

Formelgewicht : 540,12

triklin

a	= 7.117 ± 0.033 Å		α	= 95.8 ° ± 0.22 °	
b	= 7.021 ± 0.013 Å		ß	= 95.57 ± 0.23 °	
c	= 7.063 ± 0.014 Å		γ	= 95.73 ± 0.27 °	

Verfeinerte Gitterkonstanten aus 14 standardisierten Pulverreflexen.

Z = 1

V_{EZ} = 347.3 $Å^3$

$\rho_{rö}$ = 2.583 g/cm^3

ρ_{pyk} = 2.50 g/cm^3

Für eine vollständige Röntgenstrukturanalyse schienen die Einkristalle von $CaPtCl_6 \cdot 6H_2O$ aufgrund ihrer unkalkulierbaren geometrischen Form ungeeignet. Ohne eine quantitative Abschätzung der Absorptionseffekte beim Strahldurchtritt schwinden die Chancen, leichte Atome neben schweren aufzufinden. Beim Versuch des Rundschleifens splitterten die Kristallstücke polykristallin auf.

2.6.2. $MgPtCl_6$ und $CaPtCl_6$

Bei den mittels chemischen Transports gewonnenen Erdalkalihexachloroplatinaten (IV) wurde durch spektroskopische Befunde sichergestellt, daß die Produkte in der Tat wasserfrei waren. Überraschenderweise zeigten die Pulverdiagramme von $CaPtCl_6$ bzw. $MgPtCl_6$ kaum Unterschiede gegenüber den wasserhaltigen Verbindungen. Lediglich beim $CaPtCl_6$ war ein starker Reflex von $\vartheta = 15,1^\circ$ auf $\vartheta = 16,4^\circ$ verschoben. Als durch die Aufnahmetechnik (siehe exp. Teil) allmählicher Wasserzutritt ermöglicht wurde - die Aufnahmen wurden im zeitlichen Abstand von 3 Tagen angefertigt - waren ebenfalls keine signifikanten Unterschiede zu entdecken. Daraus läßt sich schließen, daß der Einbau von Kristallwasser keine zusätzlichen Reflexe erzeugt und auf die Lagen der übrigen Atome nur geringen strukturverändernden Einfluß ausübt. Ein solches Resultat hätte man eher von Verbindungen erwartet, die ausschließlich über Gitterwasser verfügen. Es sei jedoch nochmals an die extreme Unbeständigkeit der wasserfreien Erdalkalihexachloroplatinate (IV) erinnert: Innerhalb von Sekunden zerfallen die Kristalle von $MgPtCl_6$ und $CaPtCl_6$ beim Stehen an der Luft. Es ist kaum vorstellbar, daß eine derartige Empfindlichkeit allein auf das Fehlen von Gitterwasser zurückzuführen ist.

Aus dem zuletzt geschilderten Grund konnten auch keine Einkristallunter-

suchungen unternommen werden. Für weitere Strukturuntersuchungen standen nur spektroskopische Mittel zur Verfügung.

2.6.3. $SrPtCl_6 \cdot 8\,H_2O$

Das Guinierdiagramm des Strontiumsalzes besitzt eine gegenüber $MgPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ und $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ völlig abweichende Linienfolge. Die Reflexe sind zahlreicher und folgen in dichten Abständen aufeinander, so daß eine Indizierung nicht versucht wurde. Einkristalle konnten nicht erhalten werden.

2.6.4. $BaPtCl_6 \cdot 2\,H_2O$

Das aus der Hydrothermalsynthese gewonnene Bariumsalz kristallisiert in kompakten Kristallen von prismatischem Habitus. Bei längerem Stehenlassen an der Luft nehmen sie unkontrollierbare Wassermengen auf. Die erhaltenen Einkristalle wurden daher sofort nach der Isolierung mit "Uhu-plus" umhüllt und auf Glasfäden aufgeklebt. Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen längs [0 1 0] (0. bis 3. Schicht) ergaben die Laue Symmetrie 2/m, C - Zelle, c - Gleitspiegelebene senkrecht zu [0 1 0] .

Diese Bedingungen erfüllen die Raumgruppen

$$C\,2/c \;-\; C_{2h}^{6} \qquad\qquad Cc \;-\; C_{s}^{4}$$

Eine "least squares" - Verfeinerung der Gitterkonstanten aus 11 standardisierten Pulverreflexen ergab folgende Werte:

$$a = 11.816 \pm 0.099\ \text{Å} \qquad b = 8.075 \pm 0.097\ \text{Å} \qquad c = 15.619 \pm 0.083\ \text{Å} \qquad \beta = 101.8 \pm 0.7^{\circ}$$

Mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle berechnet sich die Röntgendichte mit 2.647 g/cm^3. Als pyknometrische Dichte wurde 2,43 g/cm^3 ermittelt.

Das von GROTH aufgrund optischer Messungen gefundene Achsenverhältnis muß nach a : b : c = 0,78 : 1 : 0,52 korrigiert werden. Der monokline Winkel stimmt mit GROTH's Resultat überein.

2.7. Spektroskopische Untersuchungen an den Hexachloroplatinaten des Calciums und Magnesiums

Da beim $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ die Raumgruppe ermittelt und darüber hinaus ein wasserfreies Produkt erhalten werden konnte, konzentrierten sich die folgenden Untersuchungen vorwiegend auf dieses Salz. Bei ihm konnte am ehesten erwartet werden, daß sich Rückschlüsse auf den strukturellen Aufbau ziehen ließen. Im nächsten Schritt wurde also versucht, die Funktion des Kristallwassers im Gitter mit spektroskopischen Mitteln - soweit möglich - aufzuklären.

2.7.1. Funktion des Kristallwassers im $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ und $MgPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$

Unter Abschnitt 2.4.2. wurde der Unterschied zwischen Gitterwasser und Koordinationswasser erläutert. Bei näherer Betrachtung besteht je-

doch keine eindeutige Grenze zwischen beiden Typen. In Hohlräume des Gitters gebundenes Wasser bildet schwache H-Brückenbindungen zu den Anionen aus und / oder schwache koordinative Bindungen zu den Kationen. Spektroskopisch äußert sich dieser Sachverhalt dahingehend, daß beide Typen etwa im gleichen Wellenzahlenbereich absorbieren (siehe Abb. 9, S. 37). Lediglich Banden zwischen 800 und 900 cm^{-1} (H_2O - rock) wurden bislang ausschließlich koordinativ gebundenem Wasser zugeordnet. Eine Zuordnung der Banden ist also nur auf der Basis des Vergleichs mit ähnlichen Verbindungen bekannter Strukturen möglich.

Die beobachteten Banden beim $CaPtCl_6 \cdot 6H_2O$ und $MgPtCl_6 \cdot 6H_2O$ sind in Tabelle 4 den Literaturwerten einiger strukturell aufgeklärter Verbindungen gegenübergestellt. Die Vergleichssubstanzen enthalten sämtlich Koordinationswasser in oktraedrischer Umgebung des Kations. Die weitgehende Übereinstimmung legt nahe, daß das Kristallwasser im $MgPtCl_6 \cdot 6H_2O$ und $CaPtCl_6 \cdot 6H_2O$ ausschließlich Koordinationswasser darstellt und sich in oktaedrischer Anordnung um das Erdalkalikation gruppiert (Abb. 8, S. 37).

Tabelle 4 Schwingungen des $M(H_2O)_6$ - Oktaeders in cm^{-1} [17)]

Verbindung	ROCK H_2O	WAG H_2O	VIB (H_2O) - M
$Mg(H_2O)_6PtCl_6$	-	440	320 (Schulter)
$Ca(H_2O)_6PtCl_6$	630	425 , 480	345 (Schulter)
$Mg(H_2O)_6SO_4$	-	460	310
$Zn(H_2O)_6SO_4$	621	541 , 555	364
$Cu(H_2O)_6SO_4$	887 , 885	535	440

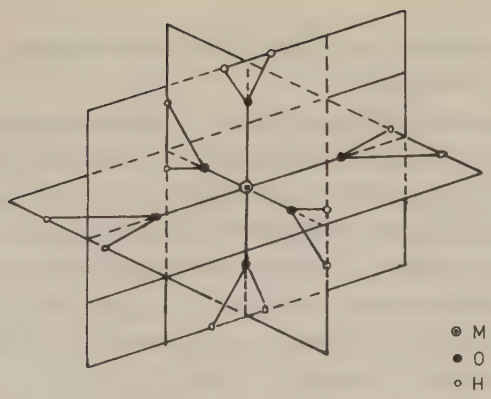


Abb. 8 : Modell eines oktaedrischen $M(H_2O)_6$ - Kations

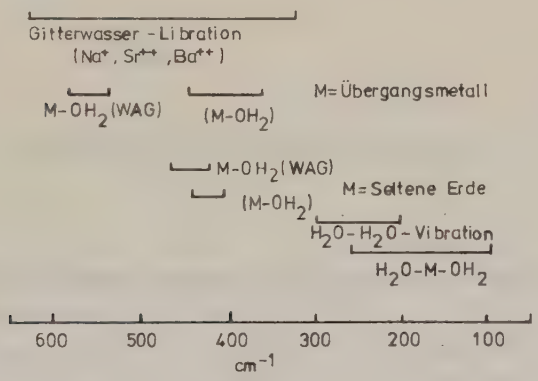


Abb. 9 : Charakteristische Frequenzen von Metallhydraten

Die sechs Kristallwasser sollten demnach gleichwertig gebunden sein. Dieses Ergebnis steht nicht im Widerspruch zu den Resultaten aus TGA und DTA, die eine unterschiedliche Bindungsfestigkeit der Wassermoleküle anzeigten. Bei der sukzessiven Entfernung von Kristallwasser werden die im Gitter verbleibenden umso fester gebunden, je weniger gegenüber dem Normalgehalt vorhanden sind, denn

1. erhöht sich beim Abbau die elektrostatische Anziehung Erdalkalikation - Sauerstoff;
2. vermindert die abnehmende Zahl der H-Brücken sowohl die Kopplung zwischen nicht äquivalenten H_2O - Molekeln, als auch die über H-Brücken vermittelte dynamische Kopplung der H_2O - Moleküle. Durch den Vergleich der Spektren des Hexa- und des Monohydrats des Calcium-Salzes kann dieser Effekt sichtbar gemacht werden: während bei ersterem nur Banden mit großer Halbwertsbreite auftreten, sind bei letzterem die Absorptionen scharf und deutlich in ihrer Struktur (siehe Abb. 10 und 11).

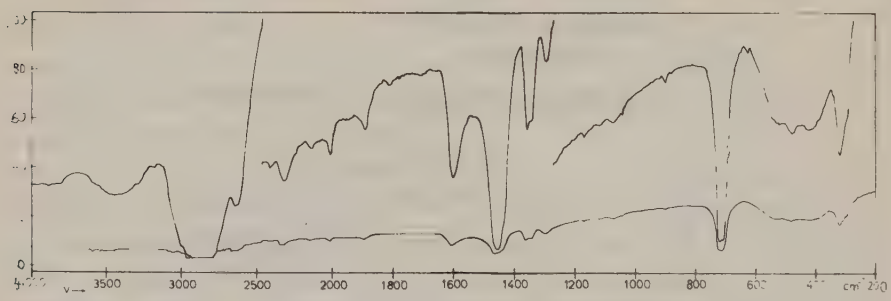


Abb. 10 : IR - Spektrum von $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$

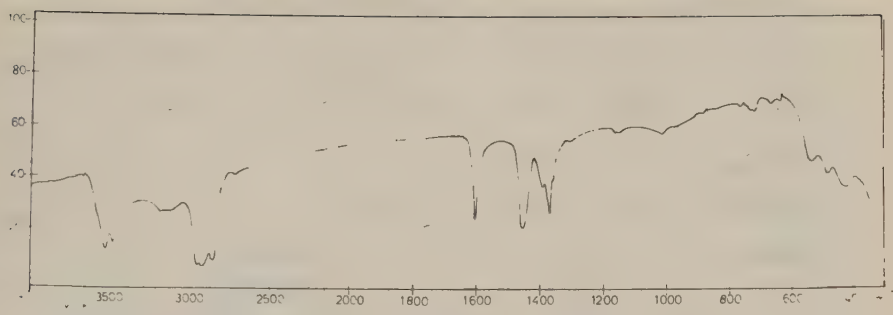


Abb. 11 : IR - Spektrum von $CaPtCl_6 \cdot H_2O$

2.7.2. Festkörperspektren im langwelligen Bereich

Die MX_6^{2-} - Oktaeder können sechs Normalschwingungen ausführen: drei RAMAN-aktive ν_1 (A_{1g}), ν_2 (E_g), ν_5 (F_{2g}) sowie zwei IR-aktive ν_3 (F_{1u}), ν_4 (F_{1u}) und eine inaktive Schwingung ν_6 (F_{2u}). Hinzu kommen bei den Alkali- und Erdalkalichloroplatinaten (IV) noch Schwingungen, die auf Translationen der Kationen und der $PtCl_6^{2-}$ - Anionen zurückzuführen sind, sowie Rotationsschwingungen der Anionen. Die Daten aus RAMAN- und FIR- Spektren sind in Tab. 5, 6 den Literaturwerten [18] von K_2PtCl_6 und Rb_2PtCl_6 gegenübergestellt. Größere Abweichungen ergeben sich vor allem bei den Translationsschwingungen der Kationen, die primär auf verschiedene Kristallstrukturen der Alkali- und Erdalkaliverbindungen, aber auch auf geänderte Ionenpotentiale ($\frac{e}{m}$) und Massen der Kationen zurückzuführen sind.

Tabelle 5 RAMAN - Festkörperspektren

Verbindung	Schwingungsbanden cm^{-1}						
$CaPtCl_6 \cdot 6 H_2O$	343	320		170	158	99	63
$CaPtCl_6$	346	321	262	167		91	63
K_2PtCl_6	348	318		171			63
Rb_2PtCl_6	344	315		172			71
Schwingung	ν_1	ν_2		ν_5	ν_6' $M(OH_2)_6^{2+}$		

Tabelle 6 FIR - Festkörperspektren

Verbindung	Schwingungen in cm^{-1}				
$MgPtCl_6 \cdot 6 H_2O$	335	190, 202		144, 158	88, 73
$CaPtCl_6 \cdot 6 H_2O$	330	187		125 - 120	84, 73
$CaPtCl_6$	347	205, 192	162, 150	130	89
K_2PtCl_6	342	183		91 *)	88
Rb_2PtCl_6	338	191		87 *)	73
Schwingung	ν_3	ν_4		ν_6 + T'_u $Ca(H_2O)_6^{2+}$	

*) berechnete Werte von ν_6

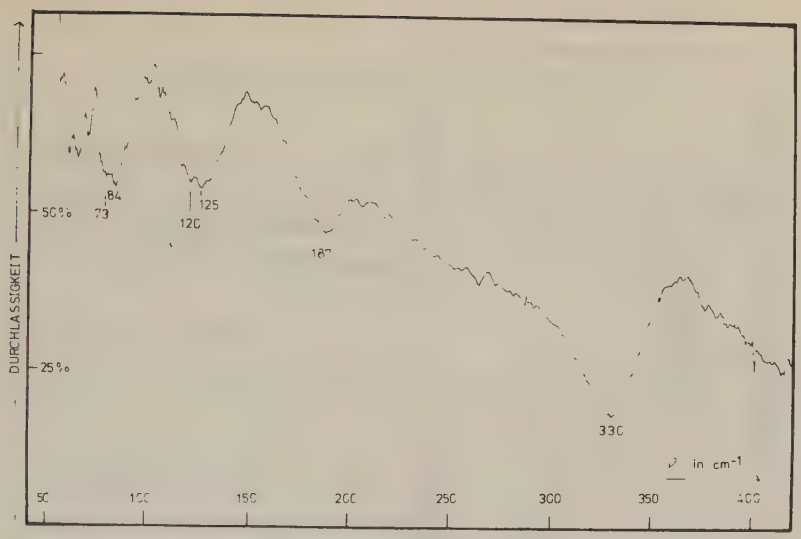


Abb. 12 : FIR-Spektrum von $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$

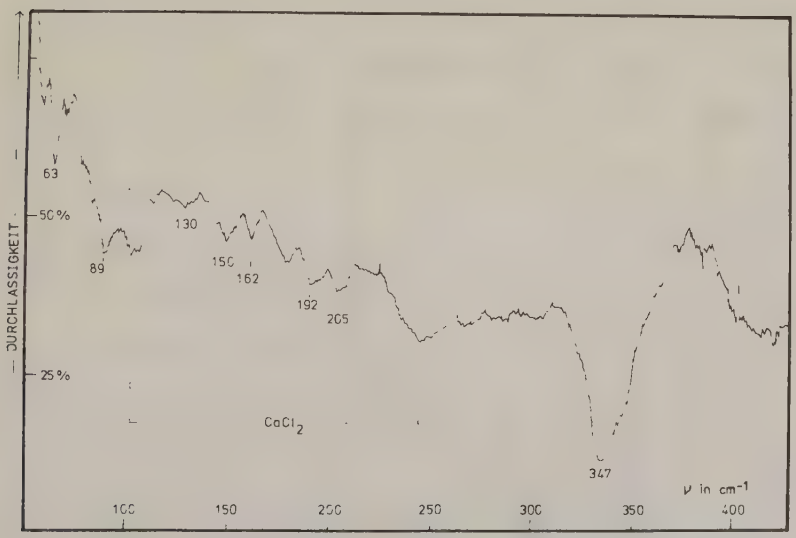


Abb. 13 : FIR-Spektrum von $CaPtCl_6$

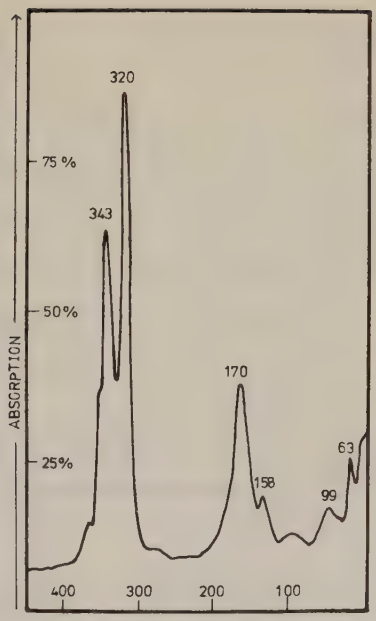


Abb. 14

RAMAN - Spektrum von $CaPtCl_6 \cdot 6\ H_2O$

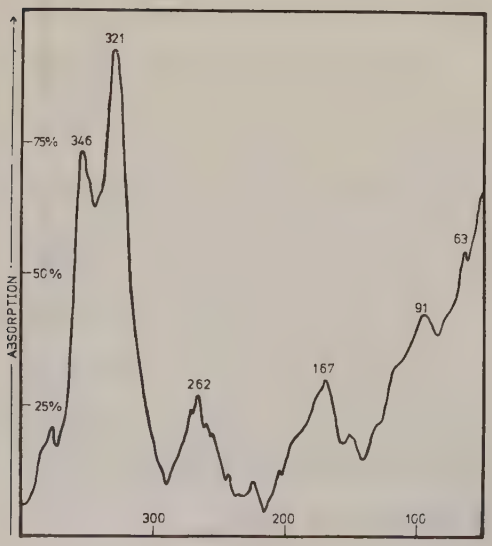


Abb. 15

RAMAN - Spektrum von $CaPtCl_6$

2.7.2.1. Diskussion der Spektren von $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$

DEBAU und POULET [18] führten systematische experimentelle Untersuchungen und Berechnungen an Hexahalogenometallaten durch. Die Deutung der folgenden Spektren geschieht in Anlehnung an die von ihnen ermittelten spektroskopischen Daten.

a) RAMAN-Spektrum

Neben den bekannten Oktaederschwingungen ν_1, ν_2, ν_5 zeigen sich noch Banden bei 158 cm^{-1}, 99 cm^{-1}, 63 cm^{-1}. Bei 158 cm^{-1} befindet sich die Winkeldeformation X-M-X, ν_5 (F_{2g}), des $Ca(H_2O)_6^{2+}$ - Oktaeders. Im Bereich 99 cm^{-1} sowie 63 cm^{-1} treten Rotations- und Librationsschwingungen des Anions auf.

b) FIR - Spektrum

Neben ν_3 und ν_4 des $PtCl_6^{2-}$ - Oktaeders taucht bei 125-120 cm^{-1} eine Bande mittlerer Intensität auf. Bei ihr handelt es sich um eine Translationsschwingung (T'_u) des $Ca(H_2O)_6^{2+}$ - Kations, die intensitätsschwache ν_6 (F_{2u}) könnte von ihr überlagert sein. Bei 84 cm^{-1} tritt eine Anti-Translationsschwingung des Masseschwerpunkts des Anions in Bezug auf das Kation auf.

2.7.2.2 Diskussion der Spektren von $CaPtCl_6$

Bei der wasserfreien Verbindung sind die meisten Schwingungen im Vergleich zu den wasserhaltigen Verbindungen zu höheren Wellenzahlen verschoben und aufgespalten. Dies ist auf eine verstärkte elektrostatische Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen zurückzuführen. Neben den bekannten Oktaeder-Schwingungen des $PtCl_6^{2-}$ tauchen in diesen Spektren völlig neue Banden auf, die sich nicht immer zuordnen und in-

terpretieren lassen.

Durch die Nicht-Übereinstimmung von RAMAN- und FIR - Spektrum ist das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Zelle angezeigt. Als neu auftretende Schwingung ist vor allem diejenige im Bereich 262 cm^{-1} des RAMAN - Spektrums zu erwähnen. Bei ihr handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um eine Translationsschwingung der Kationen. Ist dies zutreffend, dann lassen sich weitere Rückschlüsse auf die Struktur des wasserfreien Verbindungstyps ziehen. Damit die Translationsschwingung RAMÀN-aktiv wird, müssen die Ca-Atome in einer Zelle mindestens paarweise auftreten. Die Zahl der Formeleinheiten muß also zwei oder ein ganzzahliges Vielfaches von zwei betragen. Weiterhin dürfen die Ca-Atome nicht mehr auf Inversionszentren sitzen. Andernfalls wäre bei Zentrosymmetrie der Zelle die Schwingung RAMAN-inaktiv.

2.8. Zusammenfassung der Ergebnisse und Strukturvorschlag für $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$

Die Untersuchungen haben insgesamt folgende Resultate erbracht:

1. Durch DTA und TGA ist erwiesen, daß Kristallwasser im Gitter der Erdalkalihexachloroplatinate mindestens teilweise koordinativ gebunden ist. Die Abgabe des letzten Mols H_2O ist mit dem Zusammenbruch des Kristallgitters verbunden.

2. Einkristalluntersuchungen an $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ ergaben das Vorliegen einer triklin-primitiven Zelle mit $Z = 1$. Die Kanten dieser Zelle sind fast gleichlang und die Winkel nahe 90°, so daß sie mit einer verzerrt kubisch primitiven verglichen werden kann. Raumgruppe $P\,1$ oder $P\,\bar{1}$.

3. Der Vergleich der Kristallwasserbanden mit bekannten Verbindungen des Typs $M(H_2O)_6SO_4$ (M = Mg, Ca, Zn) legt nahe, daß im

$CaPtCl_6 \cdot 6H_2O$ ebenfalls eine oktaedrische Koordination des Kristallwassers um das Kation vorliegt.

4. Aus der Nichtübereinstimmung der FIR- und RAMAN-Banden folgt für $CaPtCl_6 \cdot 6H_2O$ eine zentrosymmetrische Zelle. Da nur die Raumgruppen P 1 und P $\bar{1}$ in Frage kommen, trifft P $\bar{1}$ zu. In dieser Raumgruppe besetzen Kation und Anion $\bar{1}$ - Lagen.

Die Ergebnisse sind widerspruchsfrei nur mit einem verzerrten CsCl - Gittertyp in Einklang zu bringen. Die Oktaeder des Anions und des Kations besetzen idealisiert die Punktlagen 000 bzw. $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$ im CsCl. Die Abweichung von der kubischen Symmetrie ist auf eine geringfügige Verzerrung oder Verdrehung der Oktaeder zurückzuführen.

Eine quantitative Überprüfung des Strukturmodells kann unter Verwendung der BILTZ'schen [19] Rauminkremente vorgenommen werden.

Berechnung des Rauminkrements von $PtCl_6^{2-}$:

$$V_{PtCl_6^{2-}} = \frac{V_{K_2PtCl_6} - 8 \cdot V_{K^+}}{4} = \frac{559,8 - 8 \cdot 14}{4} = 107,7\ cm^3\ mol^{-1}$$

$$V_{K^+} = 14\ cm^3\ mol^{-1}$$

Berechnung des Elementarzellvolumens von $CaPtCl_6 \cdot 6H_2O$:

$$V_{Ca^{2+}} = 12,8\ cm^3\ mol^{-1} \qquad V_{H_2O} = 14\ cm^3\ mol^{-1}$$

$$V_{EZ} \text{ von } CaPtCl_6 \cdot 6H_2O : 107,7 + 6 \cdot 14 + 12,8 = 204,5\ cm^3\ mol^{-1}$$

Das aus den röntgenographischen Untersuchungen ermittelte Volumen der Elementarzelle beträgt 215 cm^3. Der Fehler von 5 % hält sich durchaus im Rahmen der Ungenauigkeit derartiger Berechnungen. Damit kann kein begründeter Zweifel mehr an der Richtigkeit des groben Struktur-

modells angemeldet werden. Eine Verfeinerung, die auch die genauen Ortskoordinaten der H_2O-Moleküle ermittelt, dürfte nur mit Hilfe einer absorptionskorrigierten, vollständigen Röntgenstrukturanalyse möglich sein.

Beim wasserfreien $CaPtCl_6$ sind die Lagen der vorhandenen Atome gegenüber dem wasserhaltigen Typ nicht wesentlich verändert, wie sich aus den kaum unterscheidbaren Guinier-Diagrammen ergibt. Aus den spektroskopischen Untersuchungen geht hervor, daß wahrscheinlich eine größere Zelle vorliegt und sich die Ca-Atome nicht mehr auf $\bar{1}$ - Lagen befinden. Da aus sterischen Überlegungen heraus plausibel ist, daß die Symmetrieerniedrigung beim $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ auf die sperrigen H_2O-Moleküle zurückzuführen ist, wäre denkbar, daß die in Abb. 7 (s. S. 31) gezeichnete monokline Zelle für $CaPtCl_6$ oder eine höhersymmetrische mit ähnlichen Gitterkonstanten in Frage kommt. Welche Zelle auch beim $CaPtCl_6$ realisiert wird, sie verfügt über soviel Hohlräume, daß eine Stabilität des Gitters nicht erwartet werden kann. Die chemischen Eigenschaften von $CaPtCl_6$ stehen damit völlig in Einklang.

Beim $MgPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ ergab sich bei allen Untersuchungen eine auffällige Analogie zum $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$, wie sie in der Regel nur von isotypen Verbindungen zu erwarten ist. Die Berechnung des Rauminhalts der Elementarzelle mit Hilfe von Rauminkrementen lieferte eine noch bessere Übereinstimmung mit dem röntgenographischen Befund als beim $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$.

Berechnung des Elementarzellvolumens von $MgPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$:

$$V_{Mg(H_2O)_6^{2+}} = \frac{V_{MgBr_2 \cdot 6\,H_2O} - 4\ V_{Br^-}}{2} = \frac{259,9 - 4 \cdot 16,5}{2} \overset{4)}{=}$$

$$= 96,97\ cm^3\ mol^{-1}$$

$$V_{Mg(H_2O)_6\,PtCl_6} = 107,7 + 96,97 = 204,67\ cm^3\ mol^{-1}$$

Aus den röntgenographisch ermittelten Gitterkonstanten berechneter Rauminhalt der Elementarzelle: $208,9\ cm^3\ mol^{-1}$.

Fehler: 2 %

Der geringere Fehler beim $MgPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ ist darauf zurückzuführen, daß für die Berechnung des Rauminkrements von $Mg(H_2O)_6^{2+}$ eine entsprechende Verbindung in der Literatur gefunden wurde, die eine Summation der notwendig mit Fehlern behafteten Rauminkremente der Einzelbausteine unnötig machte. Beim $MgPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ liegt also ebenfalls ein verzerrter CsCl - Gittertyp vor.

$SrPtCl_6 \cdot 8\,H_2O$ und $BaPtCl_6 \cdot 2\,H_2O$ stellen strukturell völlig andere Typen dar. Beim $SrPtCl_6 \cdot 8\,H_2O$ besitzt das Kristallwasser den relativ stärksten Einfluß auf das Kristallgitter, denn schon nach der Abgabe der ersten Mole Wasser verändern sich mehrere Beugungsreflexe auf den Pulverdiagrammen. Aufgrund des beschränkten experimentellen Datenmaterials können jedoch bei diesen Verbindungen keine Strukturhypothesen entwickelt werden. Dies mag weiterführenden Arbeiten vorbehalten bleiben.

3. Die Jodplatinate (IV) des Rubidiums, Caesiums, Thalliums und Hydrazins

3.1. Einleitung

Zur Beschreibung des Aufbaus der bisher strukturell untersuchten Hexahalogenoplatinate (IV) wird in vielen Lehrbüchern von der Vorstellung ausgegangen, daß eine dichteste Packung der MX_6^{2-}- Anionen vorliegt, in deren Lücken die Kationen eingebaut werden.
Die Fluorokomplexe kristallisieren gemäß dieser Anschauung in einem CdJ_2- ähnlichen Schichtengitter mit einer hexagonal dichtesten Packung der PtF_6^{2-} - Oktaeder. Die Chloro- und Bromokomplexe besitzen eine kubisch dichteste Packung der Anionen mit voll besetzten Tetraederlücken.

Diese Betrachtungsweise vernachlässigt den Einfluß der Alkalikationen weitgehend. Zwar überwiegt im PtX_6^{2-}- Anion der kovalente Bindungscharakter, die Bindungsabstände (Pt--Cl : 2,30 Å, Pt--Br : 2,45 Å, Pt---J : 2,65 Å) entsprechen der Summe der kovalenten Radien für Pt^{4+} und Halogen, die Alkalikation - Anion - Bindung dagegen kann als überwiegend ionisch diskutiert werden.
Unter diesem Gesichtspunkt kann die K_2PtCl_6 - Struktur auch als eine gemeinsame, dichteste Packung von einem Alkalikation und drei Halogenanionen beschrieben werden, in deren durch sechs Halogenatome gebildete Oktaederlücken Platin (IV) eingelagert ist. Eine dichteste Packung ist aber nur dann elektrostatisch günstig, wenn die Radien der beteiligten Ionen in der gleichen Größenordnung liegen. Sind die Differenzen zu groß, wie im Falle der Chloro- und Bromokomplexe für Lithium- und Natriumkationen, so kann der Strukturtyp nicht mehr stabil sein.

Die Jodoplatinate (IV) sind ein weiteres geeignetes Beispiel für das Studium dieses strukturbestimmenden Einflusses der Kationen. Weitergehende Untersuchungen, unter Einsatz röntgenographischer Methoden, sind erstmals von MROZECK [20] in Angriff genommen worden. Er konnte zeigen, daß K_2PtJ_6 bereits eine tetragonal verzerrte Variante des K_2PtCl_6 -Typs bildet. Für das Kaliumatom ist in der 12-er Koordination nur ein ungenügender Kation - Anion - Kontakt gegeben. Durch

eine Verdrehung der PtJ_6^{2-} - Oktaeder wird eine verzerrt würfelförmige Anordnung der Jodatome um das Kalium erzeugt. Im Gegensatz zu den im unverzerrten K_2PtCl_6 - Typ kristallisierenden Hexahalogenoplatinaten ist K_2PtJ_6 sehr leicht löslich und spaltet bereits unter milden Bedingungen Jod ab. Im festen Zustand wird hierbei das diamagnetische K_2PtJ_5 gebildet mit oktaedrisch koordiniertem Platin (III). In wäßriger Lösung verlaufen diese Redoxreaktionen sehr unübersichtlich. In Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis Jod/Jodid, dem pH-Wert und der Temperatur wird die Bildung der schwerlöslichen Platinjodide α-PtJ_4, ß-PtJ_4, γ-PtJ_4, PtJ_3, Pt_3J_8 und ß-PtJ_2 beobachtet. K_2PtJ_5 kann nur aus hochkonzentrierten Lösungen auskristallisiert werden, so daß die Zusammensetzung erst durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse gesichert werden konnte.

Besonders unübersichtlich waren die präparativen Ergebnisse bei der Umsetzung von Pt (IV) mit Jodidionen bei Gegenwart von Rubidium- und Caesiumkationen. Es wurde die Bildung von kubischen, in Wasser unlöslichen Phasen beobachtet, deren Zusammensetzung wiederum stark von den Darstellungsbedingungen abhing.

Tabelle 7

	Fällung aus H_2PtCl_6			
	mit leicht verunreinigter RbJ - Lösung		mit reiner RbJ - Lösung	
	ohne HTS	nach HTS	ohne HTS	nach HTS
Aussehen	Pulver	Oktaeder	Pulver	Oktaeder
Guinier-diagramm	kub.	kub.	kub.	kub.
Gitterkonstanten in Å	a_o = 11.18_5	a_o = 11.22_5	a_o = 11.18_5	a_o = 11.22_5
Stöchiometr. Zusammens. auf Pt bezogen	$Rb_{1.26}$ $Cs_{0.35}$ $PtJ_{5.6}$	$Rb_{1.45}$ $Cs_{0.24}$ $PtJ_{5.6}$		$Rb_{1.68}$ $Cs_{0.49}$ $PtJ_{5.6}$

MROZECK postulierte, unter dem Einfluß der Ergebnisse des Hydrolyseabbaus von K_2PtJ_6 durch WEIGL [21], sowohl einen partiellen Übergang von Pt(IV) zu Pt(II) als auch einen beträchtlichen Fremdioneneinbau von Caesium in das Gitter des Rubidiumjodoplatinats. Für die teilweise reduzierten Zwischentypen schlug MROZECK eine Struktur vor, die einem Übergang von K_2PtCl_6 zum $CaTiO_3$ - Typ entsprach ($RbPt(IV)_{\frac{1}{2}} J_3 \longrightarrow RbPt(II) J_3$). Diese Annahme wurde gestützt von einer Veränderung der Gitterkonstante beim Erhitzen in KJ/J_2 - Lösung unter hydrothermalen Bedingungen bei gleichzeitiger Erhaltung des kubischen Linienmusters.

Trotzdem konnte das Problem von MROZECK nicht vollständig geklärt werden. Der Ansatzpunkt für die Kritik war die Frage, ob die stöchiometrische Zusammensetzung annähernd richtig bestimmt wurde, und ob sie von Aussagekraft war.

Die verwendeten Analysenmethoden (Jodbestimmung nach H-Rohrmethode, Alkalibestimmung, flammenphotometrisch) waren recht ungenau. Nach Abtrennung störender Bestandteile mit chemischen Mitteln ist auch für die Platinbestimmung nach herkömmlichen Methoden ein Analysenfehler von $\pm$ 2 % kaum zu unterschreiten. Nachdem die Substanzmengen immer nur in kleinen Portionen anfielen ($\approx$ 5 mg), mußten die Einzelbestimmungen an verschiedenen, unter gleichen Bedingungen erhaltenen Substanzen ausgeführt werden. Beim Vorliegen von nichtstöchiometrischen Verbindungen führen jedoch kleine Änderungen der Reaktionsparameter zu großen Abweichungen bei der Zusammensetzung. Die Fehler werden kumuliert, die Analysen sind ohne Aussagekraft.

Eine weitere Komplikation ist die Schwerlöslichkeit der kubischen Jodoplatinate des Rubidiums und Caesiums. Um die zu analysierenden Bestandteile freizusetzen, sind immer Aufschlüsse erforderlich.

3.2. Strategie zur Klärung der analytischen und strukturellen Verhältnisse bei den Rubidium- und Caesiumjodoplatinaten (IV)

3.2.1. Lösungswege

Die von MROZECK entfaltete Problematik der Jodoplatinate des Rubidiums und Caesiums ist so komplex, daß zu ihrer Durchleuchtung ein aufwendiges Untersuchungsprogramm erforderlich war. Wird nämlich, wie geschehen, zur Lösung des Problems nur ein einziger Untersuchungsweg beschritten, dann ist die Gefahr von Fehlentwicklungen groß. Kleinere Fehler werden oft nicht entdeckt, führen zu Rationalisierungen, die noch größere Fehler zur Folge haben. Dies gilt vor allem dann, wenn bestimmte Untersuchungsmethoden hinsichtlich der Lösung einiger Detailfragen unzulänglich sind (z. B. Pt-Bestimmung mit Hilfe chemisch analytischer Methoden, Alkalibestimmung mit Hilfe von Röntgenstrukturanalyse). Um dieser Gefahr zu begegnen, wurden drei Untersuchungswege gleichzeitig und unabhängig voneinander verfolgt. Da sie zu einem gemeinsamen Ziel konvergierten, mußten Widersprüche bereits in Zwischenergebnissen sichtbar werden. Die Wege im einzelnen:

a) Möglichst genaue Ermittlung der stöchiometrischen Zusammensetzung der Rb, Cs - Jodoplatinate mit Hilfe chemisch analytischer Methoden. Überprüfung der von MROZECK beschriebenen Darstellungsmethoden auf Reproduzierbarkeit. Entwicklung einer verbesserten Analytik.

b) Studium des Fremdioneneinbaus in das Kristallgitter des Rubidiumjodoplatinats (IV): Analytische und strukturelle Auswirkungen einer gezielten Fremdionenzugabe von Cs^+ - Kationen bei der Darstellung des Rubidiumjodoplatinats (IV).

c) Vollständige Röntgenstrukturanalyse der von MROZECK als $Rb_{1,35}Cs_{0,37}Pt_{1,07}J_6$ beschriebenen Phase. Bei der Struktur-

ermittlung wird nicht von dieser Zusammensetzung ausgegangen. Sie soll durch Variation der Atomformfaktoren und Gewichtung der einzelnen Elemente eruiert werden. Differenzenfouriersynthese und R-Wert-Minimum der "least squares" - Rechnung dienen als Kriterium zur Bestimmung der richtigen Zusammensetzung.

3.2.2. Darstellungsmethoden

Zwei Darstellungswege werden von MROZECK beschrieben:

a) Fällung aus wäßriger Hexachloroplatinwasserstoffsäure mit überschüssigem RbJ.

b) Das Fällungsprodukt aus a) wird mit 57 %iger HJ-Lösung versetzt, der etwas J_2 beigemengt ist, und einer Niederdruckhydrothermalsynthese ausgesetzt.

Die auf beiden Wegen dargestellten Verbindungen sind - nach Angaben MROZECK's - unterschiedlich in der Zusammensetzung und in der Gitterkonstante. Eine Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Darstellungsweges a) brachte folgendes zutage:

Die Fällung führte keineswegs unmittelbar zu einem einheitlichen Produkt. Guinieraufnahmen des sofort abgetrennten Niederschlags bewiesen, daß neben dem Jodoplatinat noch Rb_2PtCl_6 vorlag, das ebenfalls schwerlöslich ist. Mit Sicherheit lagen auch noch Mischhalogenide vor, die aber aufgrund der Pulveraufnahmen nicht zu identifizieren waren. Kinetischen Messungen von POE und VAIDYA [22] zufolge findet der Halogenaustausch in Lösung bei einer Reaktion von 0.3 M J^- mit 0.005 m H_2PtCl_6 (10-facher Überschuß an J^-) mit einer Halbwertszeit von 10 min statt. Dies hat seine Ursache in der um ca. 12 Kcal stärkeren Platin-Halogen-Bindung in $PtCl_6^{2-}$ gegenüber PtJ_6^{2-}. Bei höheren Konzentrationen

des J^- geht der Austausch sicherlich schneller vor sich und es ist anzunehmen, daß die unter a) verwendete RbJ - Menge einen höheren Überschuß darstellte. Keinesfalls handelt es sich aber beim Halogenaustausch um eine derart schnelle Reaktion, daß bereits vor der Ausfällung $PtCl_6^{2-}$ vollständig in PtJ_6^{2-} überführt ist. Der Halogenaustausch wird vielmehr über die Löslichkeitsprodukte der verschiedenen, in fester Form vorliegenden, Halogenoplatinate kontrolliert. Es besteht Grund zur Annahme, daß das Hexajodoplatinat das kleinste Löslichkeitsprodukt besitzt und daher die allmähliche Bildung des reinen Produkts zu erwarten ist. Guinieraufnahmen des Reaktionsprodukts nach 2 stündigem Stehenlassen der Lösung zeigen jedoch noch immer Verunreinigungen an. Leider werden bei MROZECK keine näheren Angaben über verwendete Mengen und Reaktionsdauer gemacht, so daß nicht mit Sicherheit entschieden werden kann, ob diese Fehlerquelle vermieden wurde. Lediglich ihre Berücksichtigung wurde überhaupt nicht erwähnt.

Die mit Hilfe von Methode b) dargestellten Verbindungen sind mit Sicherheit chlorfrei. Schwer überblickbare Verhältnisse könnten sich nur dann ergeben, wenn die zugesetzte J_2-Menge zu gering ist. In diesem Fall findet eine teilweise Reduktion von Pt^{4+} durch J^- statt. Über die verwendeten J_2-Mengen werden ebenfalls keine Angaben gemacht, so daß auch hier eine sichere Rekonstruktion unmöglich ist. Zur Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen wurde eine Methode weiterentwickelt, die erstmals RAITHEL [23)] anwandte. Durch sie ist es möglich, die genannten Fehlerquellen auszuschließen. RAITHEL erhielt kubisches Rubidium- und Caesiumjodoplatinat aus hydrothermalen Umsetzungen von ß- PtJ_4 mit den gesättigten Lösungen der Alkalijodide. Bei geringeren Alkalijodidkonzentrationen erhielt er neben Jodoplatinat noch andere Abbauprodukte, wie Pt_3J_8 und PtJ_3. Letzteres kann vermieden werden, wenn die Umsetzungen, wie in dieser Arbeit geschehen, in jodhaltiger, 57 %iger HJ durchgeführt werden. Die richtige Jodmenge kann aus den Reihenuntersuchungen von WEIGL [21)]

über die Umsetzung von Pt mit Jodwasserstoff und Jod entnommen werden: Bei einem J_2 - Gehalt der HJ - Säure von 3 % findet praktisch keine Reduktion von Pt^{4+} mehr statt.

Die auf diesem Wege dargestellten Produkte waren einwandfrei reproduzierbar und in beliebigen Mengen erhältlich. Gegenüber der von RAITHEL durchgeführten Methode, die zum gleichen Resultat führt, hat das angewendete Verfahren den Vorteil, daß es Einkristalle liefert (die Ampullen stehen unter hohem Druck) und substanzsparend ist.

3.2.3. Analysen

3.2.3.1. Jodbestimmung

Da die Rubidium- und Caesiumjodoplatinate schwerlöslich sind und Jod komplexgebunden enthalten, ist zu dessen Freisetzung ein Aufschluß erforderlich. Das in Lösung vorliegende Jod kann dann titrimetrisch oder potentiometrisch bestimmt werden. Aus der Literatur wurden drei Verfahren ausgewählt und auf ihre Zweckmäßigkeit hin überprüft. Sie werden im einzelnen diskutiert. Die genauen Analysenvorschriften befinden sich im experimentellen Teil.

a) Halogenbestimmung nach SCHÄFER und DOHMANN [24)]

Diese Methode hat sich offenbar bewährt bei der quantitativen Bestimmung des Halogengehalts von Niob- und Tantalhalogeniden. Der Aufschluß erfolgt im geschlossenen System in der Hitze durch konz. HNO_3 . Halogenwasserstoff wird freigesetzt und reagiert mit vorhandenem $AgNO_3$ zu Silberhalogenid. Dieses wird nach vollendeter Reaktion ausgewogen. Nach Angaben der Autoren beträgt die Fehlergrenze $\pm$ 0,1 % . Diese Fehlergrenze wurde jedoch beim Aufschluß der Jodoplatinate nicht er-

reicht. Die Werte schwankten um $\pm$ 1,5 %. Auch von RAITHEL und MROZECK konnte diese Fehlergrenze nicht unterboten werden. Die Methode dürfte daher nicht auf alle schwerlöslichen Halogenide mit gleichem Genauigkeitsgrad anwendbar sein. Aus diesem Grunde und wegen ihrer präparativen Aufwendigkeit erschien sie wenig geeignet.

b) Halogenbestimmung nach PETUCHOW und GUSZEWA [25)]

Die Analysenmethode wird hauptsächlich auf organische Substanzen angewendet. Der Aufschluß geschieht mit Hilfe von metallischem Natrium in Äthoxaläthanol. Als Nebenprodukt entsteht beim Aufschluß der Jodoplatinate (IV) metallisches Platin, das abgetrennt werden muß, damit die nachfolgende potentiometrische Titration störungsfrei verläuft. Wie sich jedoch herausstellte, rutscht immer etwas Platin - evtl. in kolloidaler Form - durch den Filter und stört das Potential Ag^+/Ag der Silberelektrode. Auf die Titration wirkt sich das in der Weise aus, daß ein konstanter Überverbrauch an Ag^+ auftritt. Mit Hilfe von Eichbestimmungen konnte der Fehler annähernd eliminiert werden. Nach der Korrektur lagen die Fehler bei $\pm$ 1 %. Für die Durchführung der Analyse wurden etwa 3 - 4 Stunden benötigt.

c) Jodbestimmung nach SCHÖNIGER [26)]

Die Analysensubstanz wird im geschlossenen System in reiner Sauerstoffatmosphäre verbrannt, wobei Metalloxid und gasförmiges J_2 entsteht. Letzteres wird in alkalischer Lösung absorbiert und anschließend durch Br_2 zu JO_3^- oxidiert. Nach Zugabe von KJ kann die entstandene Jodmenge mit Thiosulfat titriert werden. Diese Methode ist allen anderen in Bezug auf Arbeitsaufwand und Genauigkeit überlegen. Alle Operationen können im gleichen Gefäß durchgeführt werden, da kein Stoff abgetrennt werden muß. Die Fehlergrenze beträgt $\pm$ 0,3 %, die Analysendauer 30 Minuten und die Einarbeitungszeit ist gering. Sie wurde daher hauptsächlich angewandt.

3.2.3.2. Alkalianalysen

Für die Bestimmung von Rb und Cs wurden zwei Methoden genauer überprüft.

a) Komplexometrische Methode nach BOGUSLAWSKA und CYSAMSKI [27)]

Das in neutraler Lösung vorliegende Rb und/oder Caesium wird als $M_2SrCu(NO_2)_6$ (M = Rb, Cs) gefällt, der Niederschlag anschließend in HNO_3 gelöst und das Kupfer komplexometrisch bestimmt. Das Verfahren liefert bei reinen Alkalihalogenidlösungen gute Werte, wenn der empirische Faktor der Reagenzlösung bekannt ist. Leider vergaßen die Autoren, dies in ihrer Analysenvorschrift zu erwähnen, so daß viel Zeit verlorenging, bis der Fehler gefunden war. Die Reagenzlösung wurde nach Vorschrift mit analysenreinen Substanzen (Fa. Merck) hergestellt; sie besitzt immer einen kleineren Faktor als 1 und ist nur einige Tage haltbar. Bei Anwendung auf die Jodoplatinate (IV) mußte dafür gesorgt werden, daß die Alkalikationen in neutraler Lösung vorlagen. Dies geschah durch Eindampfen der Substanz mit konz. HNO_3 auf dem Sandbad und anschließender Aufnahme in destilliertem Wasser. Wie sich jedoch herausstellte, wird die Bestimmung durch in Lösung vorhandenes Platin gestört. Aber auch nach Abtrennung des Platins (statt Eindampfen auf dem Sandbad Erhitzen auf 500° und anschließende Filtration des wäßrigen Auszugs) betrugen die Fehler immer noch $\pm$ 6 %. Das Verfahren erschien daher ungeeignet.

b) Flammenphotometrische Bestimmung

Flammenphotometrische Bestimmungen gehören zu den häufigst angewendeten Analysenmethoden für die Alkalibestimmung, da sie meist mit geringem präparativem Aufwand verbunden sind. Sie bedürfen jedoch besonderer Vorsichtsmaßnahmen, die je nach Bestimmung eine unterschiedlich wichtige Rolle spielen. Untersuchungen von SHELLENBERGER, PYKE, PARRISH und SCHRENK [28)] zufolge ist vor allem die flammen-

photometrische Bestimmung von Rubidium in entscheidendem Maße von einer "background" - Korrektur abhängig.

Dem liegt folgender Sachverhalt zugrunde: Die Emissionsintensität des Rubidiums ist abhängig von der Anzahl der in der Flamme gebildeten Rb-Atome (nur Atome können emittieren) und diese ist wiederum direkt proportional der Konzentration der Rb-Kationen in der Meßlösung. Sind jedoch außer Rb noch andere Kationen (auch bestimmte Anionen) zugegen, dann kann die Emissionsintensität durch Elektronenübergänge zwischen den Ionen verändert werden. Die Emissionsintensität kann dabei zu- oder abnehmen, je nachdem wieviele Rb-Atome gebildet werden. (Wie die genannten Autoren nachweisen konnten, wird die Rb-Bestimmung besonders durch andere Alkalien und Erdalkalien gestört). Da es nicht immer möglich ist, den Eichlösungen die gleiche Art und Anzahl von Fremdionen hinzuzufügen, wie sie in der Meßlösung vorhanden sind, geht man davon aus, beiden Lösungen eine gleich hohe Konzentration eines dominant störenden Fremdions beizufügen. Gegenüber dieser Störung fallen dann alle anderen, die aufgrund der übrigen in der Meßlösung vorhandenen Fremdionen möglich sind, nicht ins Gewicht. Die Rubidiumemission der Meßlösung ist dann wieder vergleichbar mit der der Eichlösungen. Bei Nichtbeachtung dieser "background" - Korrektur können, wie noch weiter unten ausgeführt wird, beträchtliche Fehler entstehen. Die Caesiumbestimmung ist in geringerem Maße abhängig von einem Ionisationspuffer. Man verwendet bei Rb-Bestimmung Cs als Ionisationspuffer, während umgekehrt bei der Cs-Bestimmung Rb als Ionisationspuffer dient. Unter Berücksichtigung der "background" -Korrektur wird die Bestimmung auf $\pm$ 1 % genau.

3.2.3.3. Pt - Bestimmung

Für die Pt-Bestimmung konnten keine geeigneten Verfahren gefunden werden. Genauer untersucht wurde die Methode nach BLACKMORE [29], welche eine der meist empfohlenen darstellt. Die Pt-Verbindung wird nach dieser Vorschrift durch Ameisensäure reduziert und das abgeschiedene Pt-Metall gravimetrisch bestimmt. Die schwerlöslichen Jodoplatinate ließen sich jedoch durch Ameisensäure nicht vollständig reduzieren. Eine Reduktion mit Zn führte zwar zur Zerstörung des Komplexes, die ausgewogenen Mengen schwankten jedoch um $\pm$ 3 %. Damit war klar, daß sich Pt genauer aus der Differenz ermitteln ließ. Da die aus der Differenz bestimmten Pt-Werte gut mit den theoretischen übereinstimmten, wurden keine weiteren Analysenmethoden mehr getestet.

3.2.4. Die Zusammensetzung der Rubidium- und Caesiumjodoplatinate (IV)

Die Alkalibestimmungen erfolgten unter Verwendung der angegebenen Ionisationspuffer. Für die Darstellung der Rubidiumverbindung wurde als Ausgangsprodukt RbJ suprapur (Fa. Merck) verwendet, das laut Angaben der Hersteller einen Cs-Gehalt von 5.10^{-3} % besaß. ß-PtJ_4 wurde nach einer Darstellungsvorschrift von HOLLE [30] gewonnen unter ausschließlicher Verwendung von p. a. - Substanzen. Die Analysenwerte des Rubidiumjodoplatinats sind in Tabelle 8 aufgeführt. Sie lassen sich problemlos einem Rb_2PtJ_6 zuordnen. Durch Röntgenfluoreszenzanalyse und flammenphotometrische Messungen (Alkalibestimmung) wurde sichergestellt, daß keine anderen Elemente, insbesondere kein Caesium, in der Verbindung enthalten waren. Lediglich Spuren von Na waren festzustellen (0,004 %). Das Caesiumjodoplatinat entspricht erwartungsgemäß ebenfalls einem Cs_2PtJ_6 .

Tabelle 8

Verbindung	Element	Gehalt (gem.) in %	Gehalt (theor.) in %
Rb_2PtJ_6	Rb	14,4 ± 1	15,16
	J	67,8 ± 0,3	67,53
	Pt	17,8 +)	17,3
Cs_2PtJ_6	Cs	21,1 ± 1	21,74
	J	62,0 ± 0,3	62,28
	Pt	17,0 *)	16,95

*) aus der Differenz bestimmt

Gitterkonstanten:

$$a_{Rb_2PtJ_6} = 11.217 \pm 0.002 \text{ Å}$$

$$a_{Cs_2PtJ_6} = 11.367 \pm 0.002 \text{ Å}$$

3.2.5. Studium des Fremdioneneinbaus

MROZECK behauptete einen Fremdioneneinbau von Cs auch bei hochreinem RbJ als Ausgangsverbindung. Um den bevorzugten Einbau von Cs-Atomen in das Gitter des Rubidiumjodoplatinats zu studieren, wurden RbJ und CsJ in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen mit ß-PtJ_4 zur Umsetzung gebracht. In Versuchsreihe A wurden gesättigte Lösungen der Alkalijodide, in Versuchsreihe B geringere Konzentrationen (0,001 m) nach den unter Punkt 3.2.2. beschriebenen Verfahren eingesetzt. Die entstandenen Produkte wurden chemisch-analytisch (siehe Tabelle 9, S. 61) und röntgenographisch untersucht.

Die Pulverdiagramme zeigten alle das gleiche kubische Linienmuster. Gegenüber dem reinen Rb_2PtJ_6 war die Gitterkonstante geringfügig aufgeweitet und zwar kontinuierlich mit steigender CsJ - Ausgangskonzentration. Es bestand daher der Verdacht, daß eine direkte Proportionalität zwischen dem Cs-Gehalt und der Gitterkonstante der einzelnen Verbindungen existierte. Leider waren die Ergebnisse der flammenphotometrischen Alkalibestimmungen so ungenau - zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen wurde die Notwendigkeit der Verwendung eines Ionisationspuffers nicht beachtet -, daß sich mit ihnen allein kein eindeutiger Zusammenhang mit der Gitterkonstante konstruieren ließ. Ging man dagegen von den recht genauen Jodwerten aus und unterstellte den Verbindungen die allgemeine Summenformel $Rb_{2-x}Cs_x PtJ_6$, dann ließen sich genauere Alkaligehalte berechnen. Die berechneten Cs-Werte gegen die im "least-squares" - Verfahren verfeinerten Gitterkonstanten aufgetragen, ergab eine eindeutig lineare Abhängigkeit (siehe Abb. 16, S. 62).

In das System fügen sich die reinen Alkalijodoplatinate (IV), Rb_2PtJ_6 und Cs_2PtJ_6 , nahtlos ein.

Auch eine der von MROZECK isolierten Proben mit der Gitterkonstanten 11.22 Å, deren Zusammensetzung mit $Rb_{1.35}Cs_{0.37}Pt_{1.07}J_6$ ange-

Tabelle 9

a) Darstellungsweg A

Bezeichnung der Phase	Rb 4 Cs 1	Rb 3 Cs 2	Rb 2 Cs 3	Rb 1 Cs 4
Mischungsverhältnis 2,89 m RbJ u. 1,68 m CsJ *)	4 : 1	3 : 2	2 : 3	1 : 4
J gem.	64,2 ± 0,3 %	62,9 ± 0,3 %	62,4 ± 0,3 %	62,4 ± 0,3 %
Cs gem. Cs ber.	16,8 ± 3 % 13,8 ± 0,2 %	19,9 ± 3 % 19,21 ± 0,2%	19,75 ± 3 % 20,37 ± 0,2%	20,4 ± 3 % 21,24 ± 0,2%
Rb gem. Rb ber.	3,9 ± 3 % 5,5 ± 0,1 %	1,2 ± 3 % 1,7 ± 0,1 %	1,0 ± 3 % 1,2 ± 0,1%	0,3 ± 3 % 0,3 ± 0,1%
Gitterkonstante Å	11,316 ± 0,003	11,354 ± 0,003	11,355 ± 0,003	11,365 ± 0,003

*) gesättigte Lösungen enthalten 61,6 % RbJ und 43,6 % CsJ

b) Darstellungsweg B

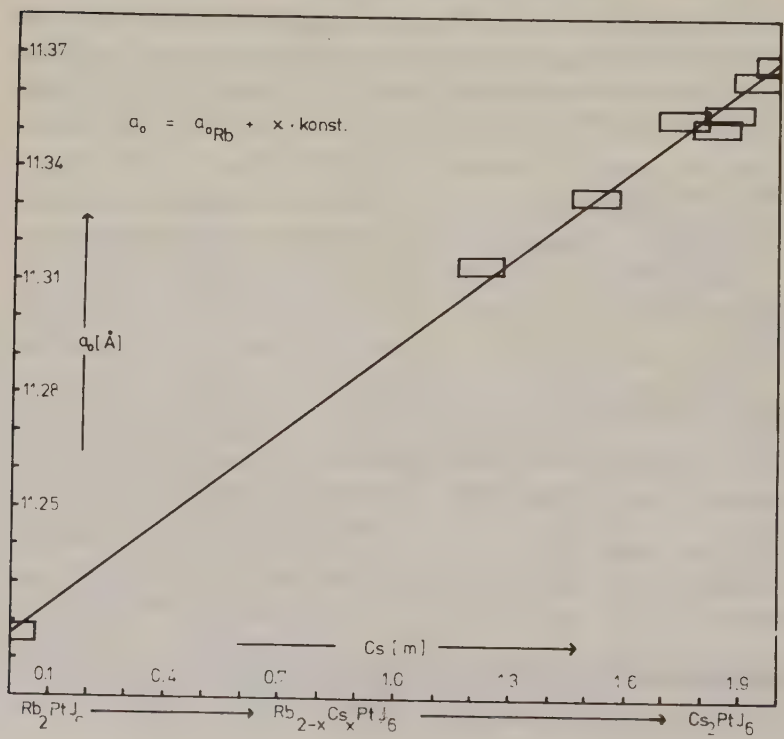
Bezeichnung der Phase	Rb 3 Cs 1	Rb 1 Cs 1	Rb 1 Cs 3
Mischungsverhältnis $1 \cdot 10^{-3}$ m RbJ und $1 \cdot 10^{-3}$ m CsJ	3 : 1	1 : 1	1 : 3
J gem.	63,5 ± 0,3 %	62,7 ± 0,3 %	62,5 ± 0,3 %
Cs gem. Cs ber.	14,2 ± 3 % 16,7 ± 0,2 %	17,5 ± 3 % 20,02 ± 0,2 %	18,1 ± 3 % 20,8 ± 0,2 %
Rb gem. Rb ber.	4,2 ± 3 % 3,5 ± 0,1 %	3,4 ± 3 % 1,2 ± 0,1 %	1,1 ± 3 % 0,006 ± 0,1 %
Gitterkonstante Å	11,330 ± 0,003	11,352 ± 0,003	11,363 ± 0,03

Tabelle 10 Stöchiometrische Zusammensetzung, aus dem Jodwert berechnet .

Rb 4 Cs 1	Rb 3 Cs 1	Rb 3 Cs 2
$Rb_{0.77}Cs_{1.23}PtJ_6$	$Rb_{0.45}Cs_{1.55}PtJ_6$	$Rb_{0.25}Cs_{1.75}PtJ_6$

Rb 1 Cs 1	Rb 2 Cs 3	Rb 1 Cs 3	Rb 1 Cs 4
$Rb_{0.17}Cs_{1.83}PtJ_6$	$Rb_{0.13}Cs_{1.87}PtJ_6$	$Rb_{0.06}Cs_{1.94}PtJ_6$	$Rb_{0.05}Cs_{1.95}PtJ_6$

Abb. 16 : Abhängigkeit der Gitterkonstante vom Cs-Gehalt (Vegard'sche Gerade)



geben wurde, konnte zwanglos in das Schema eingefügt werden. Eine "least squares" -Verfeinerung mit standardisierten Reflexen ergab eine genauere Gitterkonstante von 11.217 $\pm$ 0.002 Å. Bei diesem Wert befindet sich das reine Rb_2PtJ_6. Aufgrund der angegebenen Fehlergrenze der Gitterkonstante ist ein Maximalgehalt an Caesium von 0,03 Mol möglich. Eine Caesium-Verunreinigung von dieser Größenordnung (0,3 %) liegt bereits am Rande der Nachweisgrenze chemisch-analytischer Untersuchungsmethoden. Sie spielt für die Stabilität des Strukturtyps keine Rolle. Darüber hinaus wird dadurch impliziert, daß das eingesetzte RbJ (500 mg; Ausbeute an Rb_2PtJ_6 ca. 300 mg) einen 12-fach höheren Cs-Gehalt besitzt als von der Herstellerfirma angegeben. Dies ist jedoch - wie noch weiter unten ausgeführt wird - sehr unwahrscheinlich.

Zusammenfassend konnte damit geklärt werden, daß

a) die reinen Hexajodoplatinate (IV) Rb_2PtJ_6 und Cs_2PtJ_6 existieren;

b) die Mischphasen der allgemeinen Zusammensetzung $Rb_{2-x}Cs_xPtJ_6$ stabil sind und ein linearer Zusammenhang zwischen Gitterkonstante und Zusammensetzung besteht (Vegard'sche Gerade), und

c) Caesium in der Tat, wie von MROZECK vermutet, bevorzugt in das Gitter eingebaut wird.

3.2.6. Röntgenstrukturanalyse von Rb_2PtJ_6

3.2.6.1. Problemstellung

Parallel zu den präparativen und analytischen Arbeiten wurde versucht, das Problem der von MROZECK mit unstöchiometrischer Zusammensetzung beschriebenen Rubidiumjodoplatinate röntgenographisch einer Lösung näher zu bringen. Hierzu wurde aus dem Material von MROZECK ein Kristall ausgewählt, für den die Zusammensetzung $Rb_{1,35}Cs_{0,37}Pt_{1,07}J_6$ vorgeschlagen worden war. Diese Phase sollte gegenüber K_2PtCl_6 einen Alkaliunterschuß und einen Platinüberschuß aufweisen. Für die zusätzlichen Platinatome stehen in der K_2PtCl_6 - Struktur Oktaederlücken auf den Kantenmitten zur Verfügung. Bei der hohen Streukraft des Platin sollte eine Besetzung dieser Positionen zu einer merkbaren Erhöhung der Elektronendichte führen. Umgekehrtes gilt für die Alkaliatome in den Zentren der Achtelwürfel.

3.2.6.2. Intensitätsmessung

Der ausgesuchte Kristall besaß annähernd die Form eines Kuboktaeders. Leider war nur ein geringer Teil der Flächen gut ausgebildet. Die übrigen waren in ihren Konturen kaum zu erkennen, so daß keine Kalkulation der geometrischen Form vorgenommen werden konnte. Beim Versuch des Rundschliffes in der Kugelmühle zersprangen die Kristalle. Die Abmessungen des Kristalls in drei zueinander senkrechten Raumrichtungen betrugen 0,13 mm, 0,1 mm und 0,078 mm. Der Datensatz der Reflexintensitäten wurde ohne Absorptionskorrektur zur Strukturbestimmung verwendet.

Die für die Strukturbestimmung benötigten Reflexintensitäten wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Typ Y 290 der Fa.

Hilger & Watts) bestimmt, das im on-line - Verfahren von einem Prozessrechner (PDP 8/I der Fa. Digital) gesteuert wurde. Die Messung erfolgte mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α -Strahlung in der ω /2 θ -scan-Technik. Die scan-Weite betrug $0,6^\circ$, mit einer scan-Rate von $0,01^\circ$/mm. An beiden Seiten des 2 θ -scan-Bereiches betrug die Meßzeit für den Untergrund 30 Sekunden. Insgesamt wurden in den Oktanten $\pm$ h k l $0^\circ = \vartheta = 30^\circ$ 711 Reflexe vermessen. Nach Abzug der Untergrundintensitäten wurde eine Lorentz-Polarisationskorrektur durchgeführt. Die symmetrieäquivalenten Relfexe wurden gemittelt und sämtliche Intensitäten $< 3\,\sigma$ ausgesondert. Für die Strukturermittlung standen schließlich 126 unabhängige Reflexe zur Verfügung.

Kristalldaten:

Drehkristall- und Weissenberg - Aufnahmen (0.-3. Schicht) um [100] und Precession-Aufnahmen längs [010] und [001] ergaben die Laue-Symmetrie m3m mit den Auslöschungen für Flächenzentrierung. Aus den Bedingungen folgen die Raumgruppen

F m3m F $\bar{4}$32 F 432

Die "least squares" - Verfeinerung der Gitterkonstante aus 18 standardisierten Pulverreflexen ergab einen Wert von

$$a = 11,217 \pm 0,002\ \text{Å}$$

Bei Z = 4 beträgt die Röntgendichte 5,308 g/cm^3. Die pyknometrische Dichte wurde mit 5,24 g/cm^3 gemessen.

3.2.6.3. Pattersonsynthese und Strukturvorschlag

Aus den Patterson-Schnitten war zu erkennen, daß ausschließlich Vektoren der für K_2PtCl_6 typischen, hochsymmetrischen Punktlagen exi-

stierten. Aus dem bekannten Platin-Jod - Abstand konnten die entsprechenden Vektoren ohne Schwierigkeiten identifiziert werden. Das Erscheinen eines Vektors auf $\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$ mit dem relativ geringerem Gewicht deutete auf einen Platin-Alkali - Abstand hin. Ordnete man diesen Vektoren die Punktlagen des K, Pt, Cl im K_2PtCl_6 - Typ zu, dann ließen sich auch alle übrigen Vektoren erklären.

Die Atome besetzen nur Lagen mit hoher Punktsymmetrie, lediglich die Jod-Atome besitzen einen Parameter, dessen Variation direkt der Veränderung des Pt-J - Abstandes im PtJ_6 - Oktaeder entspricht.

Punktlagen:

Pt	4a	000
J	24e	$\pm$ [x00 0x0 00x]
Rb	8c	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}$

Auch bei einem Übergang von der zentrischen Raumgruppe F m3m zu den azentrischen F 432 und F $\bar{4}$32 oder zu den kubischen Raumgruppen der Laue-Symmetrie F m3 ändert sich die Zahl der Parameter nicht.

3.2.6.4. Fouriersynthese, Verfeinerung, Strukturfaktorrechnung

Das Strukturmodell wurde unter Verwendung aller besetzten Punktlagen nach dem "least-squares" - Verfahren [31] verfeinert. Für das Alkaliatom wurde der Atomformfaktor des Rb^+ eingesetzt, die einzig variable Koordinate (Jod auf x 00) wurde mit 0.24 angegeben. Die geschätzten isotropen Temperaturfaktoren betrugen B_{Pt} = 1,5 , B_J = 3,0 und B_{Rb} = 3,0 . Das Modell zeigte ausgezeichnetes Konvergenzverhalten. Nach 7 Zyklen pendelte sich der R-Wert auf 0.1144 ein. Mit dem ver-

feinerten Jod-Parameter und den ermittelten Temperaturfaktoren wurde eine dreidimensionale Fouriersynthese gerechnet. Auf den Elementarzelle - Schnitten zeigten sich keine neuen Elektronendichtemaxima. Damit war sichergestellt, daß das Strukturmodell der Realität entsprach.

3.2.6.5. Ermittlung der analytischen Zusammensetzung

Zur Feststellung der richtigen stöchiometrischen Zusammensetzung wurden Atomformfaktoren und Gewichtung - ausgehend vom reinen Rb_2PtJ_6 im "least squares" - Verfahren variiert. Am deutlichsten wirken sich Änderungen der Schweratome Pt und Jod auf den R-Wert aus. Sie wurden deshalb als erste einer Variation unterzogen. Die Formel $Rb_{1.35}Cs_{0.37}Pt_{1.07}J_6$ unterstellt einen Platinüberschuß von 0.07 Mol. Aufgrund der strukturellen Verhältnisse im K_2PtCl_6 - Typ kann überschüssiges Platin nur in Oktaederlücken ($\frac{1}{2}$ 00) Platz finden. Es würde also eine statistische Verteilung von Pt (7 % der maximalen Besetzung) über diese Punktlagen resultieren. Eine derart geringe Besetzung wäre auch in der Fouriersynthese nicht unbedingt sichtbar, da sich die entsprechende Elektronendichte nicht hinreichend vom Untergrund abheben würde. Eine "least-squares" - Rechnung mit 5 Iterationen änderte den R-Wert kaum, jedoch stieg der Temperaturfaktor des Pt auf dieser Punktlage von B = 1,31 auf B = 56,5 . Damit wird der Strukturfaktor gleich Null. Es kann sich also kein Platin auf dieser Lage befinden, womit ein Pt-Überschuß falsifiziert ist. Eine Verminderung des Pt-Gehalts in Rb_2PtJ_6 um 2 % brachte in der Rechnung eine Erhöhung des R-Werts um 1,5 % . Es kann deshalb auch kein Pt-Unterschuß vorhanden sein. Beim Jod-Atom wurden ebenfalls Atomformfaktor und Gewichtung variiert. Das R-Wert-Minimum lag zweifelsfrei bei einem Pt/J - Verhältnis von 1 : 6 .

Mit diesem Ergebnis war schon sichergestellt, daß auch kein Alkaliunterschuß vorhanden sein konnte, denn sonst wäre in dem Hexajodoplatinat (IV) kein Ladungsausgleich möglich.

Bei Variation der Atomformfaktoren des Alkaliatoms, die das richtige Rb/Cs - Verhältnis ermitteln sollte, machte sich das Fehlen einer Absorptionskorrektur des Datensatzes der Reflexintensitäten bemerkbar. Der R-Wert änderte sich kaum noch bei Verwendung der Atomformfaktoren von Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo. Es schien jedoch aufgrund der vorhergehend erläuterten Versuche kaum zweifelhaft, daß es sich beim untersuchten Kristall um ein Rb_2PtJ_6 handelte.

3.2.6.6. Parameter, Atomabstände und Winkel

In Tabelle 11 sind die im letzten Verfeinerungszyklus erhaltenen Atomparameter mit isotropen Temperaturfaktoren aufgeführt. Die Standardabweichungen stehen in Klammern.

Tabelle 11

Pt	x	0	Rb	x	0.25
	y	0		y	0.25
	z	0		z	0.25
	B	1.3331 (1051)		B	3.5662 (2065)
J	x	0.2392 (4)			
	y	0			
	z	0			
	B	3.7126 (1192)			

Tabelle 12 a) Atomabstände (Å) und Winkel im PtJ_6-Oktaeder

Atom 1	Atom 2	Abstand	
Pt	J	2.6835 (49)	6x
J	J	3.7950 (70)	6x

Winkel J-Pt-J : 90°

b) Atomabstände (Å) und Winkel im RbJ_{12}-Dodekaeder

Atom 1	Atom 2	Abstand	
J	J	5.8499 (98)	12x
Rb	J	3.9674 (5)	12x

Winkel J-Rb-J : $90,04^{o}$

Winkel J-Rb-J : $57,1^{o}$ (2)

3.2.6.7. Strukturdiskussion des Rb_2PtJ_6

Rb_2PtJ_6 kristallisiert kubisch im K_2PtCl_6 - Typ. Unter welchen strukturellen Bedingungen die Bildung eines K_2PtCl_6 - Typs zu erwarten ist, läßt sich aus einem eng verwandten Gittertyp, dem Perowskit, herleiten. In ihm kristallisieren zahlreiche ternäre Verbindungen des Typs ABC_3. A steht meist für Alkali-Erdalkalimetall, B für Nebengruppenmetall und C für Sauerstoff oder Halogen. Die Atome A und C bilden zusammen eine geordnete, kubisch dichteste Packung. Das Atom B lagert sich in die eine, nur durch Anionen begrenzte, Oktaederlücke ein. Der K_2PtCl_6 - Typ unterscheidet sich hiervon nur dadurch, daß lediglich die Hälfte dieser Oktaederplätze mit B besetzt sind. Die diesen Sachverhalt berücksichtigende Schreibweise für K_2PtCl_6 wäre $KPt_{1/2}Cl_3$. Aus der kubisch dichtesten Packung von A und C folgt, daß das Gitter nur dann stabil sein kann, wenn beide Atome über vergleichbare Ionenradien verfügen. Man nennt diese für Perowskit gültige Einschränkung die "Perowskit-Bedingung". Die Entfernung zwischen B und C entspricht der halben Gitterkonstante a, der A-C-Abstand beträgt $a/2 \cdot \sqrt{2}$, so daß strenggenommen die Beziehung

$$R_A + R_C = t \cdot \sqrt{2}\,(R_B + R_C) \qquad t = 1$$

gelten müßte. Empirische Befunde zeigen jedoch, daß t einen Toleranzspielraum von 0,8 bis 1 besitzt. Bei Werten von t = 0,92 resultieren jedoch bereits Verzerrungen der kubischen Symmetrie. Auf Rb_2PtJ_6 angewendet, ergibt die Perowskitbedingung für t folgenden Wert:

$R_{J^-} = 2.18$ Å $\qquad R_{Pt^{4+}} = 0.5$ Å $\qquad R_{Rb^+} = 1.47$ Å [32)]

$$t \cdot \sqrt{2}\,(2.18 + 0.5) = 1.47 + 2.18$$

$$t = 0.95$$

Bei diesem Wert des Toleranzfaktors sollte noch eine rein kubische Symmetrie möglich sein, was durch die Strukturanalyse des Rb_2PtJ_6 bestätigt wird. Noch günstiger ist die kubisch dichteste Packung von Alkali- und Jodatomen beim Cs_2PtJ_6, da Cs^+ einen größeren Ionenradius besitzt (1.65 Å) als Rb^+. Für den Toleranzfaktor ergibt sich der Wert t = 0.98. Cs_2PtJ_6 sollte daher über ein stabileres Gitter als Rb_2PtJ_6 verfügen. Durch die unter Abschn. 3.2.5. geschilderten Untersuchungen wird dieser Sachverhalt voll bestätigt. Wenn für den Aufbau des kubischen Gitters des Hexajodoplatinats Rb^+ und Cs^+-Kationen gleichzeitig zur Verfügung stehen, dann wird Cs^+ bevorzugt eingebaut. Beim K_2PtJ_6 tritt bereits tetragonale Verzerrung des kubischen Gitters auf. Der Toleranzfaktor befindet sich mit 0.92 an der Grenze der vorausgesagten Stabilität des <u>reinen</u> Perowskits.

Die Anwendung der Perowskit - Bedingung auf die Hexahalogenoplatinate ist jedoch nicht unproblematisch, da sie bisher nur für Oxo- und Fluorokomplexe in größerem Umfang bestätigt wurde. Bei diesen Verbindungen kann ein Überwiegen des Ionencharakters der Bindung vorausgesetzt werden.
Im PtX_6^{2-}- Anion (X = Halogen) dagegen überwiegt der kovalente Charakter. Die Bindungsabstände liegen für Pt-Cl bei 2.30 Å, für Pt-Br bei 2,45 Å und für Pt-J bei 2,65 Å und entsprechen damit der Summe der kovalenten Radien für Platin(IV) und Halogen. Die Alkalikation-Anion- Bindung kann dagegen weiterhin ionisch diskutiert werden.

Wird in der Gleichung für $R_B + R_C$ der experimentell bestimmte Wert von 2,70 Å für die Pt-J- Bindung und für $R_A + R_C$ die Summe der Ionenradien eingesetzt, so ergeben sich die folgenden Toleranzfaktoren:

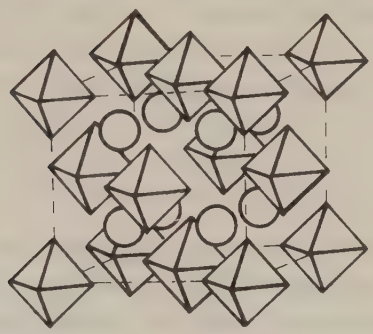
K_2PtJ_6	t = 0,91
Rb_2PtJ_6	t = 0,95
Cs_2PtJ_6	t = 0,99

Die Ergebnisse machen deutlich, daß auch bei Verwendung der kovalenten Radien für Platin und Jod keine Widersprüche entstehen.

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß MROZECK die Herstellung eines kubischen Jodoplatinats aus $Na_2PtJ_6 \cdot 6H_2O$ gelang, wenn er dieses hydrothermalen Bedingungen unterwarf. Das Guinierdiagramm dieser Verbindung stimmt exakt überein mit dem von Rb_2PtJ_6. Da Na^+ für sich allein aber einen viel zu kleinen Ionenradius besitzt, um zusammen mit den Jodatomen eine hinreichend stabile, dichteste Packung ausbilden zu können, liegt der Schluß nahe, daß sich in der ersten Koordinationssphäre des Kations noch Kristallwasser befinden. Das Gesamtkation könnte hierbei einen Ionenradius erreichen, der der Perowskitbedingung genügt. Die im Gegensatz zu Rb_2PtJ_6 und Cs_2PtJ_6 gute Wasserlöslichkeit dieser Verbindung steht damit in Einklang. Überraschend scheint die exakte Übereinstimmung der Gitterkonstante der kubischen Natriumverbindung mit Rb_2PtJ_6. Die Ursache hierfür dürfte in der Anion - Anion - Abstoßung zwischen den PtJ_6- Oktaedern zu suchen sein. Offenbar ist beim Rb_2PtJ_6 ein Minimum des Jod - Jod - Abstandes erreicht, unterhalb dessen die kubische Symmetrie nicht mehr stabil sein kann.

Die vorangegangenen Betrachtungen haben gezeigt, daß die kubischen Gitter der Jodoplatinate (IV) der Alkalimetalle gut mit Hilfe der Perowskit-Bedingung erklärbar sind. Sie wird für die Chloro-, Bromoplatinate (IV) von Kalium, Rubidium, Caesium und für die Jodoplatinate (IV) von Rubidium und Caesium erfüllt. Welche strukturellen Verhältnisse bei der kubischen Natriumverbindung vorliegen, bedarf noch weiterer, vor allem chemisch analytischer Untersuchungen.

Abb. 17 : Struktur von Rb_2PtJ_6 (K_2PtCl_6 - Typ)



3.2.7. Rekonstruktion der Formel $Rb_{1.35}Cs_{0.37}Pt_{1.07}J_6$

Die Formel $Rb_{1.35}Cs_{0.37}Pt_{1.07}J_6$ ist im wesentlichen auf eine falsche flammenphotometrische Alkalibestimmung zurückzuführen. MROZECK verwendete - wie auch der Verfasser zu Beginn dieser Arbeit - keinen Ionisationspuffer bei der Alkalibestimmung. Offenbar stört in Lösung vorhandenes Pt (IV) die flammenphotometrische Messung des Rb-Gehalts empfindlich. Eigenen Messungen zufolge wird ein um 5 % zu niedriger Rb-Wert angezeigt, sowie ein Cs-Gehalt von 8 % (!) vorgetäuscht. MROZECK fand einen geringeren Cs-Gehalt (5 %), vermutlich, weil er weniger konzentrierte Lösungen verwendete. Seine Angaben über Platin- und Jod-Wert stimmen innerhalb der von ihm angegebenen Fehlergrenzen mit den entsprechenden Werten des Rb_2PtJ_6 überein. In der folgenden Tabelle sind die analytischen Meßwerte den theoretischen von Rb_2PtJ_6 gegenübergestellt:

Tabelle 13

	$Rb_{1.35}Cs_{0.37}Pt_{1.07}J_6$	Rb_2PtJ_6
Rb	10,1 %	15,16 %
Cs	4,38 %	0 %
Pt	18,5 %	17,3 %
J	67,0 %	67,5 %

Aus den Ergebnissen ist klar ersichtlich, daß allein eine verfehlte Alkalibestimmung für das Resultat $Rb_{1.35}Cs_{0.37}Pt_{1.07}J_6$ verantwortlich ist. Die Entdeckung dieses Fehlers wurde durch folgende unauflösbare Widersprüche vorangetrieben:

a) Das zur Darstellung verwendete suprapure RbJ (Fa. Merck) enthielt laut Angaben der Herstellerfirma 5.10^{-3} % Cs als Verunreinigung. Bei den obigen Resultaten aus den flammenphotometrischen Messungen mußte man einen um Zehnerpotenzen höheren Verunreinigungsgrad unterstellen (20 g RbJ enthalten nur 1 mg Cs). Dies ist äußerst unwahrscheinlich, da die Fa. Merck Atomabsorptionsmessungen für die Feststellung von Alkali-Spuren-Verunreinigungen durchführt, die einen hohen Zuverlässigkeitswert besitzen.

b) Ein $Rb_{1.35}Cs_{0.37}Pt_{1.07}J_6$ ließ sich mit der Gitterkonstante von 11.217 Å nicht in der Gerade der Abb. 16 auf Seite 62, die die lineare Abhängigkeit des Cs-Gehalts von der Gitterkonstante ausdrückt, einordnen. Bei 11.217 Å lag vielmehr ein reines Rb_2PtJ_6 vor.

c) Wenn ß-PtJ_4, das zur Darstellung verwendet wurde, eine so außerordentliche Affinität zu Cs^+ - Kationen besitzt, daß es auch geringste Verunreinigungen davon aus RbJ - Lösungen herausfischt,

dann muß es als hervorragendes Reinigungsmittel fungieren können. Mit ß-PtJ_4 gereinigtes RbJ wurde daher zur Darstellung des Rubidiumhexajodoplatinats verwendet. Die analytischen Resultate dieser vermeintlich neuen Verbindung waren jedoch die gleichen wie die ohne Anwendung des Reinigungsverfahrens.

3.3. Strukturuntersuchungen an Tl_2PtJ_6

3.3.1. Problemstellung

Da das Tl^+ - Ion infolge des "inert pair" - Effekts über eine stabile einwertige Valenz verfügt, bestehen in den chemischen Eigenschaften Analogien zu den Alkalikationen. Insbesondere K^+ und Rb^+ mit vergleichbaren Ionenradien (R_{K^+} = 1,33 Å , R_{Rb^+} = 1,47 Å , R_{Tl^+} = 1,47 Å) sollten in analogen Verbindungen Isomorphiebeziehungen erkennen lassen. Versucht man, die Struktur eines unter gleichen Bedingungen wie Rb_2PtJ_6 dargestellten Tl_2PtJ_6 hypothetisch zu diskutieren, so können wiederum mit Hilfe der "Perowskit-Bedingung" Aussagen gemacht werden.

Unter der Voraussetzung einer reinen Tl-J - Ionenbindung ergeben sich dieselben Radienbeziehungen wie beim Rb_2PtJ_6, womit ein reiner K_2PtCl_6 - Typ zu erwarten wäre (t = 0,95).

Die Verwendung des Ionenradius bei Tl^+ ist jedoch nicht ohne weiteres gerechtfertigt. Bereits bei TlJ ist für Tl^+ die Tendenz zur Ausbildung kovalenter Bindungen zu beobachten. In der Kristallstruktur des TlJ besitzt Tl^+ einen Jod-Nachbarn in einem Abstand, der um 0,28 Å kürzer ist als die Summe der Ionenradien (3,36 Å). Wird dieser Abstand in die Gleichung zur Berechnung des Toleranzfaktors (siehe Abschn. 3.2.6.7.) eingesetzt, so ergibt sich für t = 0,88 , d.h. Verzerrung der kubischen Symmetrie. In diesem Fall wäre ein K_2PtJ_6 - ähnlicher Strukturtyp zu erwarten. Die Frage der richtigen Struktur des Tl_2PtJ_6 enthält also das Indiz, ob die Tl-J-Bindung kovalenten Bindungscharakter besitzt oder eine reine Ionenbindung darstellt.

Um dies zu prüfen, wurden Tl_2PtJ_6 - Kristalle unter den gleichen Bedingungen, wie unter Abschn. 3.2.2. beschrieben, hergestellt und röntgenographisch untersucht.

3.3.2. Elementarzelle und Raumgruppe

Die Einkristallaufnahmen wurden an einem oktaederförmigen Kristall durchgeführt, der schwach verzwillingt war. Drehkristall- und Weißenberg - Aufnahmen (0. - 3. Schicht) um [0 1 0] sowie Precession - Aufnahmen längs [0 0 1] und [0 1 0] ergaben die Laue-Symmetrie 4/mmm mit den Auslöschungen:

h k l	- keine Bedingung
0 k l	" "
h h l	l = 2n
h 0 0	h = 2n
h h 0	keine Bedingung

Diese Bedingungen erfüllen die Raumgruppen

$P\,\bar{4}2_1c$ - D_2^4d $\qquad$ $P\,4_2/mmc$ - D_{4h}^{10}

Die "least squares" - Verfeinerung der Gitterkonstanten mit 18 standardisierten Pulverreflexen ergab folgende Werte:

$$a = 7{,}702 \pm 0.001\ \text{Å}$$
$$c = 11{,}112 \pm 0.001\ \text{Å}$$

Mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle berechnet sich die Röntgendichte mit 6,880 g/cm^3. Die pyknometrische Dichte beträgt 6,90 g/cm^3.

3.3.3. Diskussion der Ergebnisse

Die erhaltenen Kristalldaten brachten klar zutage, daß ein K_2PtJ_6 - analoger Typ entstanden war. Den ersten Hinweis lieferte die Tatsache, daß kein unverzwillingter Kristall für die Röntgenuntersuchungen zu finden war. MROZECK stellte das gleiche beim K_2PtJ_6 fest und führte dies auf eine langsame Zersetzung der Form

$$K_2PtJ_6 \longrightarrow K_2PtJ_5 + 1/2\ J_2 \qquad (1)$$

zurück. DTA und TGA - Messungen ergaben, daß Tl_2PtJ_6 thermisch etwas weniger stabil ist als K_2PtJ_6.

Die Jodabspaltung erfolgt gemäß der Gleichung

$$K_2PtJ_6\ (Tl_2PtJ_6) \longrightarrow KJ\ (TlJ) + Pt + 2J_2 \qquad (2)$$

beim Tl_2PtJ_6 um $80^{\circ}C$ früher als beim K_2PtJ_6. Es ist daher durchaus möglich, daß die im DTA/TGA - Verfahren nicht faßbare Stufe der Gleichung (1) ebenfalls beim Tl_2PtJ_6 bei niedrigerer Temperatur eintritt. Die Neigung zur Zwillingsbildung dürfte daher bei beiden Verbindungen auf die Zersetzungsreaktion (1) zurückzuführen sein.

Deutlich sind die Analogien zwischen den Kristalldaten der beiden Verbindungen. Die Gitterkonstanten sind nahezu identisch.

K_2PtJ_6 :	a =	7.73 Å		Tl_2PtJ_6 :	a =	7.702 Å
	c =	11.43 Å			c =	11.112 Å

Darüber hinaus stimmen die Raumgruppen überein.
Solche Verhältnisse treffen in der Regel nur bei isomorphen Verbindungen zu. Es können daher im Tl_2PtJ_6 die gleichen Punktlagen mit ähnlichen Parametern wie beim K_2PtJ_6 besetzt werden.

Tabelle 14 Punktlagen und Parameter des K_2PtJ_6 in der Raumgruppe [20] $P\bar{4}2_1c$

Atome	Punktlagen			Parameter
2 Pt	2 a	000	; $\frac{111}{222}$	
8 J (I)	8 e	xyz	; $\bar{x}\bar{y}z$	x = 0.202
		$\frac{1}{2}-x\ \frac{1}{2}+y\ \frac{1}{2}-z$	; $\frac{1}{2}+x\ \frac{1}{2}-y\ \frac{1}{2}-z$	y = 0.283
		$\bar{y}x\bar{z}$	; $y\bar{x}\bar{z}$	z = 0.026
		$\frac{1}{2}+y\ \frac{1}{2}+x\ \frac{1}{2}+z$	; $\frac{1}{2}-y\ \frac{1}{2}-x\ \frac{1}{2}+z$	
4 J (II)	4 c	00z	; $00\bar{z}$	z = 0.234
		$\frac{111}{222}+z$	; $\frac{111}{222}-z$	
4 K	4 d	$0\frac{1}{2}z$	; $\frac{1}{2}0\bar{z}$	z = 0.250
		$0\frac{11}{22}+z$	; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}-z$	

3.4. Strukturuntersuchungen an einem hydrazinhaltigen Jodoplatinat (IV)

3.4.1. Darstellung und Eigenschaften

Bei der Umsetzung von H_2PtCl_6 oder ß-PtJ_4 mit einem Überschuß von wäßriger Jodwasserstoffsäure wird in dunkelroter Lösung die Hexajodoplatin (IV)-wasserstoffsäure gebildet.
Aus dieser fallen bei Zugabe von Rb^+ und Cs^+ - Kationen leicht die unlöslichen Salze Rb_2PtJ_6 bzw. Cs_2PtJ_6 aus. Im Falle des K^+ entstehen beim Einengen der Lösung Kristalle des wasserlöslichen K_2PtJ_6. Die entsprechenden Lithium- und Natriumsalze entstehen in Form der Hydrate.
Versuche von MROZECK, analog zu den gangbaren Wegen bei den entsprechenden Chloro- und Bromokomplexen, durch Reduktion der Hexajodoplatinate (IV) mit Hydraziniumhydrochlorid zu Tetrajodoplatinaten (II) zu gelangen, führten nicht zum angestrebten Ziel.
Beim K_2PtJ_6 und Rb_2PtJ_6 wurden die wasserlöslichen Pentajodoplatinate (III) erhalten. Cs_2PtJ_6 bildete unlösliche kubische Phasen unbekannter Struktur, deren Zusammensetzung etwa den Atomverhältnissen von $CsPtJ_3$ entsprach. Beim Lithium- und Natriumsalz wurden wasserlösliche Kristalle erhalten, die nach Aussage der Analyse und des IR-Spektrums noch Hydrazin enthielten. Die genaue Zusammensetzung konnte nicht zweifelsfrei bestimmt werden, da die Kristalle im Gemisch mit LiJ bzw. NaJ und den Hydraten $Na_2PtJ_6 \cdot 6\,H_2O$ bzw. $Li_2PtJ_6 \cdot 6\,H_2O$ (?) auskristallisierten. Auch eine mechanische Trennung gelang wegen starker Aufwachsungen der Jodide an den Kristalloberflächen nur unvollkommen. Der hohe Jodidüberschuß war jedoch unbedingt erforderlich, um der Bildung von unlöslichen Platinjodiden durch Eingriff über das Komplexbildungs-Gleichgewicht entgegenzuwirken.
Das Atomverhältnis Platin : Jod wurde im Falle der Lithiumverbindung

recht genau mit 1 : 6 bestimmt. Unklar blieb der Alkaligehalt und damit die Frage, ob das Platin in dem Hexajodoplatinat die formale Oxidationsstufe II, III oder IV besitzt.

$(Na^+, N_2H_5^+)_2PtJ_6$ mit Pt (IV)

$(Na^+, N_2H_5^+)_3PtJ_6$ mit Pt (III)

$(Na^+, N_2H_5^+)_4PtJ_6$ mit Pt (II)

Es sollte im Rahmen dieser Arbeit versucht werden, eine Entscheidung mit röntgenographischen Mitteln herbeizuführen.

3.4.2. Kristalldaten und Intensitätsmessung

Leider ergab bereits die röntgenographische Untersuchung zur Festlegung der Gitterdaten, daß von ca. 20 zur Verfügung stehenden Kristallen kein einziger unverzwillingt war. Aus zwölf näher untersuchten Kristallen wurde ein etwa stäbchenförmiges Exemplar mit den Abmessungen 0,8 mm Länge und 0,06 mm Breite ausgewählt. Bereits hier war klar, daß die Bestimmung der Orientierung der $N_2H_5^+$ - Gruppen auf große Schwierigkeiten stoßen würde. Trotzdem wurde das Problem in Angriff genommen, um wenigstens die Frage der Jod-Koordination zu klären.

Zur Messung der Intensitäten diente das bereits im Abschnitt 3.2.6.2. beschriebene Vierkreisdiffraktometer. Die scan-Weite betrug $0,6^\circ$ mit einer scan-Rate von $0,01^\circ$/min. Die Untergrundmeßzeit an beiden Seiten des $/2\theta$ - scan - Bereichs dauerte 30 sec. Im Bereich von $0^\circ \leqq \vartheta \leqq 25^\circ$ wurden 1550 Reflexe gemessen. Die symmetrieäquivalenten Reflexe des Datensatzes wurden gemittelt, so daß insgesamt 433 unabhängige Reflexe für die Strukturbestimmung zur Verfügung standen. Davon waren 422 Reflexe mit $I > 3\sigma$, der Rest wurde mit $I = \frac{1}{2}(3\sigma)$ in die Verfeinerung eingegeben.

Die Gitterkonstanten wurden durch "least-squares" - Verfeinerung der Daten von 22 Reflexen erhalten:

$a = 8.892 \pm 0.006$ Å
$b = 10.264 \pm 0.012$ Å
$c = 8.012 \pm 0.010$ Å

$Z = 2$

$R\ddot{o} = 4,495\ g/cm^3$

(bei einer Zusammensetzung $(N_2H_5)_2PtJ_6$)

Die bereits von MROZECK ermittelte Raumgruppe P mnn bzw. P 2 nn konnte bestätigt werden.

3.4.3. Modellfindung, Fouriersynthese, Verfeinerung

Aufgrund der bekannten Pt-J- und J-J- Abstände konnte schnell festgestellt werden, daß in der Kristallstruktur isolierte PtJ_6 - Oktaeder vorlagen. Wie eine genauere Vektoranalyse beschied, bilden diese eine innenzentrierte Anordnung. Andere Vektoren als die von Platin und Jod stammenden konnten nicht gefunden werden.
In der zentrischen Raumgruppe P mnn sind bei innenzentrierter Struktur der PtJ_6 - Oktaeder folgende Punktlagen mit Platin und Jod zu besetzen:

Pt	2a	0 0 0	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	
J_1	4e	$\pm x\ 0\ 0$	$\frac{1}{2} - x\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} + x\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$
J_2	4g	$0\ y\ z$	$0\ \bar{y}\ \bar{z}$	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2} - y\ \frac{1}{2} + z$
		$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2} + y\ \frac{1}{2} - z$		

J_3	4g	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2} + y\ \frac{1}{2} - z$	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2} - y\ \frac{1}{2} + z$	$0\ y\ z$	
		$0\ \bar{y}\ \bar{z}$			

Aus der Pattersonsynthese können die folgenden vorläufigen Parameter entnommen werden.

		x	y	z	B *
Pt	:	0	0	0	1,5
J_1	:	0,3	0	0	3,5
J_2	:	0	0,18	0,25	3,5
J_3	:	$\frac{1}{2}$	0,32	0,25	3,5

* Temperaturfaktoren sind geschätzt

Bei Durchführung einer "least squares" - Berechnung mit diesen Parametern sank der konventionelle R-Wert nach fünf Zyklen auf 0,20 und blieb dort konstant.

Mit den verfeinerten Parametern wurde eine Fourier- und Differenzenfouriersynthese gerechnet. Lediglich an der Stelle x = 0,18 y = 0,5 z = 0 tauchte ein neues, verhältnismäßig schwaches Elektronendichtemaximum auf. Es war über einen größeren Bereich, mit deutlicher Vorzugsrichtung in der y-Achse, verbreitert. Nach Lage der Dinge konnte es sich hierbei nur um eines der schwach streuenden Kationen $N_2H_5^+$, $N_2H_6^{2+}$ oder Na^+ (siehe Darstellung) handeln. In der Raumgruppe P mnn steht für diese Position die Punktlage 4f ($x\ \frac{1}{2}\ 0$, $\bar{x}\ \frac{1}{2}\ 0$, $\frac{1}{2}\ x\ 0\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}+x\ 0\ \frac{1}{2}$). Im Falle der Hydraziniumkationen wird sie vom Schwerpunkt eingenommen.

Zunächst wurde mit dem Atomformfaktor des Na^+ in einer "least squares" - Berechnung verfeinert. Unter Verwendung isotroper Tem-

peraturfaktoren sank der R-Wert geringfügig auf 0,197 . Die zur Variation freigegebenen Ortskoordinaten des Na^+ erfuhren dabei kaum Veränderungen. Bei Einführung anisotroper Temperaturfaktoren - starke Anisotropie-Effekte waren vor allem an den Schweratommaxima zu sehen - verbesserte sich der R-Wert auf 0,141 .

Um das gleiche Verfahren auf Hydraziniumkationen anwenden zu können, mußten zuvor geeignete Koordinaten für die Stickstoffatome aufgesucht werden. Entsprechende Einzelmaxima waren nämlich auch nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren in der Differenzenfouriersynthese noch nicht aufgelöst. Die Stelle glich nach wie vor einem langgestreckten Ellipsoid, dessen längere Achse parallel zur y-Achse verlief.

In Übereinstimmung hiermit und mit der beobachteten Streckung der b-Gitterkonstante (gegenüber a um 1,3 Å und c um 2,2 Å) konnten aus dem bekannten N-N-Abstand im Hydrazin (1,4 Å) für Stickstoff die Koordinaten x = 0,18 y = 0,43 z = 0,02 (Punktlage 8h) extrapoliert werden. Da der Stickstoff im Hydraziniumkation die formale Oxidationsstufe - 2 besitzt, wurde hierfür der Atomformfaktor des Fluor in die "least squares" - Berechnung eingegeben. Nach fünf Zyklen sank der R-Wert auf 0,132 . Der um fast 1 % bessere Wert gegenüber Na^+ gibt dem Hydraziniumkation den Vorzug. Da außerdem durch IR - Spektren der Hydrazingehalt der Verbindung gesichert und für die Aufweitung der b - Gitterkonstante sonst keine Erklärung zu finden war, schien daran kein begründeter Zweifel mehr möglich.

Bei einer Überprüfung der Platin-Jod - Abstände stellte sich allerdings heraus, daß diese stark unterschiedlich waren. Trotz Konvergenz der Koordinaten-Parameter in der "least squares" - Rechnung differierten die Abstände von 2,51 Å bis 2,83 Å . Eine derart starke Verzerrung der oktaedrischen Koordination ist ungewöhnlich und nicht plausibel. Dennoch schien das Modell aufgrund des erreichten R-Wertes weitgehend richtig. Der Ansatzpunkt für Korrekturversuche war die Frage, ob im

Gitter noch weitere Kationen vorhanden sein konnten. Da hierfür nur schwach streuende Atome in Frage kamen, war die Differenzenfouriersynthese nur von beschränkter Aussagekraft. Allein theoretische Überlegungen ließen hierüber eine Entscheidung zu:

Geht man allein von der Anordnung der Platin- und Jodatome aus, so ergeben sich in der Elementarzelle vier unterschiedliche Lücken, deren Besetzung mit Kationen diskutiert werden kann (Raumgr. P mnn).

<u>Lücke A :</u> Punktlage 2b : $\frac{1}{2}\ 0\ 0,\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$; oktaedrische Koordination mit Jod (Oktaederspitzen stark gestaucht).

<u>Lücke B :</u> Punktlage 4f : $x\ \frac{1}{2}\ 0,\ \bar{x}\ \frac{1}{2}\ 0,\ \frac{1}{2} - x\ 0\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2} + x\ 0\ \frac{1}{2}$ mit $x \approx 0,25$; annähernd würfelförmige Koordination mit Jod.

<u>Lücke C :</u> Punktlage 2c : $0\ \frac{1}{2}\ 0,\ \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$; annähernd quadratische Koordination mit Jod.

<u>Lücke D :</u> Punktlage 8h : $\pm\ x\ y\ z,\ \bar{x}\ y\ z,\ \frac{1}{2} + x\ \frac{1}{2} - y\ \frac{1}{2} + z,$ $\frac{1}{2} + x\ \frac{1}{2} + y\ \frac{1}{2} - z$ mit $x \approx 0,25$ $y \approx 0,25$ $z \approx 0$; verzerrt oktaedrische Koordination mit Jod.

Von den vier möglichen Lücken ist die Lücke B bereits mit dem Hydraziniumkation besetzt. Eventuelle Kationen in C und D befinden sich in extremer Nähe dazu, so daß eine Besetzung dieser Positionen nicht in Frage kommt. Allein die Lücke A verfügt über hinreichende elektrostatische Abschirmung durch Jod. Allerdings kommt auch hier eine Besetzung infolge des kurzen J - J - Abstandes auf $\left[1\,0\,0\right]$ (3,6 Å) nicht in Betracht. Es ist daher ausgeschlossen, daß noch weitere Kationen außerhalb 4f vorhanden sind, womit Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Differenzenfouriersynthese hergestellt ist.

Die Problematik der Zusammensetzung engt sich damit auf folgende drei

Alternativen mit vierwertigem Platin ein (ein $(N_2H_6)_2PtJ_6$ mit zweiwertigem Platin ist aufgrund der oktaedrischen Koordination des Platin mit Jod unwahrscheinlich).

I $Na(N_2H_5)PtJ_6$ II $(N_2H_5)_2PtJ_6$

III $(N_2H_6^{2+}, N_2H_4)PtJ_6$

Die Fälle II und III unterscheiden sich lediglich in der Verteilung der Protonen auf die Hydrazinmolekeln. Aufgrund der geringen Basenstärke von N_2H_4 ist das Auftreten von $N_2H_6^{2+}$ neben N_2H_4 unwahrscheinlich. Das Problem wird dadurch interessant, daß in der Raumgruppe P mnn die beiden Stickstoffatome äquivalent sind. Es muß deshalb eine statistische Verteilung der Protonen angenommen werden. Im anderen Falle sollte eine azentrische Untergruppe der Raumgruppe P mnn vorliegen.

Leider konnten die IR - Spektren keine sichere Entscheidung in dieser Fragestellung herbeiführen. Einmal stand aus experimentellen Gründen nur verunreinigtes Material in größeren Mengen zur Verfügung. Zum andern konnten unter dem Mikroskop nur wenige saubere Kristalle ausgelesen werden, die für detaillierte Untersuchungen nicht ausreichten.

Es wurde deshalb versucht, mit rein röntgenographischen Mitteln weiterzukommen. In der zentrischen Anordnung sind alle N - Atome gleichwertig und jeweils zwei N-N -Gruppen über eine Spiegelebene (in der bc - Ebene) miteinander gekoppelt. Diese Anordnung ist jedoch chemisch nicht sinnvoll, da sie zu störenden Kontakten zwischen den Protonen führen muß.

In der azentrischen Untergruppe von P mnn, der Raumgruppe P 2nn sind diese Beeinflussungen nicht symmetriemäßig bedingt, die beiden N-Atome einer N-N- Gruppierung bleiben aber gleichwertig. Diese Anordnung würde der Zusammensetzung III entsprechen.

Die Verfeinerung erbrachte eine deutliche Senkung des R-Wertes auf 0,109 . Durch das Freigeben der x-Koordinaten der beiden Jodatome auf [1 0 0] wurde jedoch der Koordinationsoktaeder noch mehr verzerrt.
Allein in der Untergruppe $P\ 2_1 2 2_1$ wurden die Platin-Jod - Abstände einheitlich zu plausiblen Werten verschoben (2.64 Å und 2.66 Å). Allerdings stiegen die R-Werte etwas höher als bei zentrosymmetrischer Berechnung: isotrop auf 0,217 und anisotrop auf 0,150 .

Beim Stand dieser Ermittlungen wurden weitere Bemühungen abgebrochen, da offensichtlich mit dem vorhandenen Datensatz keine besseren Resultate zu erzielen waren. Die Ursache für das Scheitern war in erster Linie in der ungenügenden Qualität des Kristalls zu suchen.

Tabelle 15 : Koordinatenparameter in den Raumgruppen P mnn, P 2nn, $P\ 2_1 2 2_1$

P mnn

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Pt (2a)	0	0	0	J_3 (4g)	$\frac{1}{2}$	0,3073	0,2463
J_1 (4e)	0,2985	0	0	N (8h)	0,1782	0,4375	0,0218
J_2 (4g)	0	0,1699	0,2260				

P 2nn

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Pt (2a)	0	0	0	J_3 (4c)	0,5020	0,3085	0,2471
J_1 (2a)	0,2909	0	0	N_1 (4c)	0,1790	0,4370	0,0207
$J_{1'}$ (2a)	0,6950	0	0	N_2 (4c)	0,3103	0,0521	0,4072
J_2 (4c)	-0,0113	0,1710	0,2257				

$P\ 2_1 2 2_1$

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Pt	0	0	0	J_3	0,0030	0,8322	0,2497
J_1	0,2987	0	0	N_1	0,2522	0,4259	0,0647
J_2	0,0106	0,1937	0,2159	N_2	0,3503	0,9552	0,4577

3.4.4. Strukturdiskussion

Wenn auch nicht die genauen Positionen der leichten Atome ermittelt werden konnten, so gibt dennoch das Modell die wirklichen Verhältnisse im groben richtig wieder.

Die Anordnung der isolierten PtJ_6 - Oktaeder entspricht der einer verzerrten K_2PtCl_6 - Struktur. Ein Vergleich der rhombischen Elementarzellabmessungen mit den theoretischen Werten eines kubischen Hexajodoplatinats (IV) macht dies verständlich: Als Minimalwert für $a_{kub.}$ kann - entsprechend der unter Punkt 3.2.6.7. geführten Diskussion - 11,2 Å angenommen werden. Zwischen den rhombischen und kubischen Gitterabmessungen bestehen dann folgende Beziehungen:

rhombisch		kubisch					
$[1\,0\,0]$	=	$[1\,0\,0]$	a_{rh}	$\approx$	$a_{kub.}$	=	11.2 Å
$[0\,1\,0]$	=	$[0\,1\,1]$	$b_{rh.}$	$\approx \frac{1}{2}\sqrt{2} \cdot$	$a_{kub.}$	=	7.92 Å
$[0\,0\,1]$	=	$[0\,1\,\bar{1}]$	$c_{rh.}$	$\approx \frac{1}{2}\sqrt{2} \cdot$	$a_{kub.}$	=	7.92 Å

Der Vergleich mit den Realwerten zeigt sofort, daß die Struktur gegenüber einer K_2PtCl_6 - Anordnung an der a - Richtung um ca. 20 % gestaucht und in der b - Richtung um ca. 30 % gedehnt ist. Allein die c-Richtung entspricht etwa dem theoretischen Wert. Dieser Effekt ist zwanglos auf die Orientierung der Hydraziniumkationen längs der $[0\,1\,0]$ - Achse zurückzuführen.

Interessant ist der Vergleich mit dem Aufbau des $(N_2H_5)_2SnCl_6$, des einzigen bisher strukturell untersuchten Hydraziniumsalzes eines Hexahalogenometallats (IV). Die Verbindung kristallisiert ebenfalls rhombisch, aber es liegt eine pseudotetragonale Elementarzelle vor, deren

Aufstellung direkt der kubischen K_2PtCl_6 - Anordnung entspricht. Bereits aus den Gitterabmessungen (a = b = 11,8 Å ; c = 8,23 Å) geht hervor, daß Kontraktion nur in einer Richtung auftritt (c - Richtung). Die N_2H_5 - Gruppen sind senkrecht zu dieser Richtung längs der Diagonalen der (0 0 1) - Fläche orientiert. Untereinander nehmen die N_2H_5 - Gruppen eine propellerförmige Anordnung ein, was zu einer Dehnung sowohl der a- als auch der b- Gitterkonstante um 20 % führt.

---

4. Experimenteller Teil

4.1. Differentialthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TGA)

DTA :

Die differentialthermoanalytischen Messungen wurden an einem "Differential Thermal Analyzer 900" der Firma Dupont durchgeführt. Zu einer Untersuchung wurden etwa 8 - 10 mg Probensubstanz verwendet. Als Referenz diente Al_2O_3 . Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich zwischen 20^oC und 800^oC durchgeführt. Die Aufheizrate betrug 10° und 15^oC pro Minute.

TGA :

Für diese Untersuchungen wurde ein "Thermogravimetric Analyzer 950" der Firma Dupont verwendet. 20 - 25 mg der Probensubstanz wurden dazu in ein Pt-Schiffchen eingebracht und ein bewegliches Pt/Rh - Thermoelement so angeordnet, daß es sich genau über der Oberfläche des zu untersuchenden Produkts befand. Zum Abtransport des Cl_2 - Gases mußte im N_2 - Strom gearbeitet werden.

Meßwerte:

$MgPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$

Einwaage: 20,05 mg

1. Stufe: 17,7 mg bei $T = 125^oC$

Gewichtsverlust: 2,35 mg (theo.: 2,5 mg) $\hat{=}$ $3\,H_2O$

2. Stufe: 16,0 mg bei $T = 290^oC$

Gewichtsverlust: 3,95 mg (theo.: 4,1 mg) $\hat{=}$ $5\,H_2O$

3. Stufe: 8,5 mg bei $T = 604^oC$

Gewichtsverlust: 11,55 mg (theo.: 10,8 mg) $\hat{=}$ $6\,H_2O + 2\,Cl_2$

$CaPtCl_6 \cdot 6\ H_2O$

Einwaage: 20,0 mg

1. Stufe: 19,2 mg bei T = 162°C

Gewichtsverlust: 0,8 mg ≙ 1,23 H_2O ≈ 1,3 H_2O

2. Stufe: 18,0 mg bei T = 211°C

Gewichtsverlust: 2,0 mg (theo.: 1,9 mg) ≙ 3 H_2O

3. Stufe: 16,8 mg bei T = 287°C

Gewichtsverlust: 3,2 mg (theo.: 3,2 mg) ≙ 5 H_2O

4. Stufe: 13,6 mg bei T 540°C

Gewichtsverlust: 6,4 mg (theo.: 6,4 mg) ≙ 6 H_2O + Cl_2

5. Stufe: 11,6 mg bei T = 553°C

Gewichtsverlust: 8,4 mg (theo.: 7,6 mg) ≙ 6 H_2O + 2 Cl_2

$SrPtCl_6 \cdot 8\ H_2O$

Einwaage: 23,8 mg

1. Stufe: 22,5 mg bei T = 49°C

Gewichtsverlust: 1,3 mg (theo.: 1,31 mg) ≙ 2 H_2O

2. Stufe: 21,1 mg bei T = 147°C

Gewichtsverlust: 1,7 mg (theo.: 1,69 mg) ≙ 4 H_2O

3. Stufe: 19,9 mg bei T = 196°C

Gewichtsverlust: 3,9 mg (theo.: 4,01 mg) ≙ 6 H_2O

4. Stufe: 19,1 mg bei T = 222°C

Gewichtsverlust: 4,7 mg (theo.: 4,7 mg) ≙ 7 H_2O

5. Stufe: 18,7 mg bei T = 255°C

Gewichtsverlust: 6,1 mg (theo.: 6,0 mg) ≙ 7,5 H_2O

6. Stufe: 15,5 mg bei T = 500-530°C

Gewichtsverlust: 8,3 mg (theo.: 7,96 mg) ≙ 8 H_2O + Cl_2

7. Stufe: 13,4 mg bei T = 580°C

Gewichtsverlust: 10,4 mg (theo.: 10,1 mg) ≙ 8 H_2O + 2 Cl_2

$BaPtCl_6 \cdot 2\,H_2O$

Einwaage: 20,5 mg

1. Stufe: 19,8 mg bei T = 240°C

Gewichtsverlust: 0,7 mg (theo.: 0,64 mg) ≙ $1\,H_2O$

2. Stufe: 14,6 mg bei T = 592°C

Gewichtsverlust: 5,9 mg (theo.: 6,3 mg) ≙ $2\,H_2O + 2\,Cl_2$

4.2. Tropfreaktionen mit Tetrachlorkohlenstoff

Als Ausgangsverbindungen für die Umsetzungen mit CCl_4 dienten wasserfreies $BaCl_2$, CaS und $Ba(SCN)_2$. Ihre Darstellung erfolgte an Hand der in der Literatur beschriebenen Methoden: wasserfreies $BaCl_2$ durch thermische Zersetzung und Entwässerung des Doppelsalzes $NH_4Cl \cdot BaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ im HCl-Strom [33], CaS durch Umsetzung von $CaCO_3$ im gemischten H_2S / H_2-Strom [34] und $Ba(SCN)_2$ durch Reaktion von Bariumhydroxid mit Ammoniumrhodanid [35].

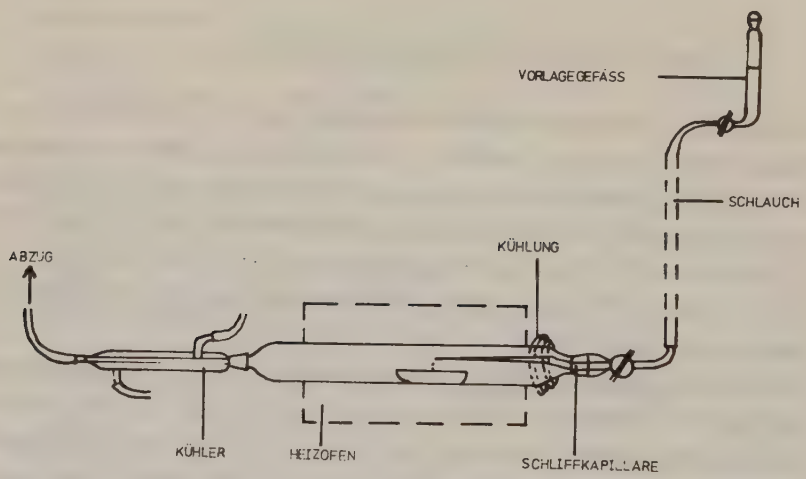
Von diesen Ausgangsmaterialien wurden jeweils 0,5 g mit der gleichen Menge an Platin (Fa. Heraeus, Hanau) innigst im Achatmörser verrieben und in ein Alsintschiffchen gefüllt. Wegen der hygroskopischen Natur der Ausgangsverbindungen mußten sämtliche Vorarbeiten im Stickstoff-Kasten erledigt werden. Anschließend wurde das Schiffchen umgehend in den auf 500-600°C vorgeheizten Ofen gebracht und mit dem Zutropfen von CCl_4 begonnen.

Die jeweiligen Endprodukte der Tropfreaktionen, sowie die Reaktionsbedingungen sind der Tabelle 2 (Seite 18) zu entnehmen.

Einen Einblick in die benutzte Versuchsapparatur vermittelt Abbildung 18 (Seite 94). Dazu bliebe noch anzumerken: um den für eine kontinuierliche Tropfenfolge notwendigen Druck auch bei den angewandten Temperaturen zu gewährleisten, mußte zwischen der Eintropfkapillare und dem Vorlagegefäß

ein Höhenunterschied von zwei Metern gewählt werden. Zudem erwies es sich als notwendig, die Kapillare im Quarzrohr vor ihrem Eintritt in den heißen Ofen zu kühlen.
Der Kühler im Anschluß an das Reaktionsrohr diente der Kondensierung des CCl_4 - Dampfes.

Abb. 18 : Versuchsaufbau der Tropfreaktion

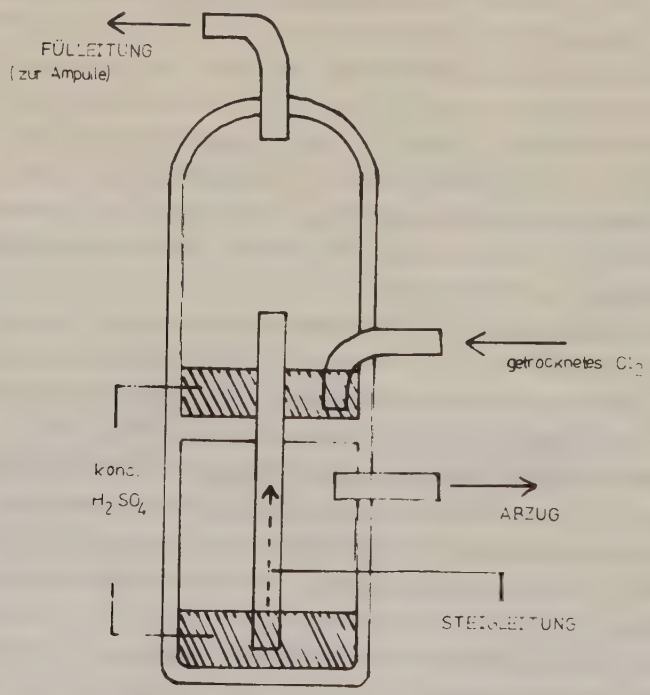


4.3. Chemische Transportreaktionen im System Platin / Chlor / Erdalkalichlorid

Als Ausgangsverbindungen wurden beim chemischen Transport im obigen System wasserfreies $CaCl_2$ (zur Elementaranalyse, Fa. Merck), wasserfreies $MgCl_2$ und $BaCl_2$ eingesetzt. Hinzu kam noch jeweils das Platin(IV)chlorid, das auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt wurde: einmal durch thermischen Abbau von $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ [36], zum anderen durch Ampullenreaktion von Platin mit Sulphurylchlorid [37].
Die Transportampulle aus Quarzglas und mit einem Quarzschliff besaß zwei Ausbuchtungen ("Bäuche"): eine am abgeschmolzenen Ende, die andere etwa 10 cm davon entfernt. Ihre Gesamtlänge betrug ca. 15 cm; verschlossen wurde sie über ein eingeschliffenes U-Rohr. Letzteres konnte über zwei Hähne verschlossen werden und trug im Verbindungssteg P_4O_{10} als Trockenmittel.
Vor der Beschickung wurde die Transportapparatur zum Vertreiben der letzten Spuren von Wasser unter Vakuum mit dem Bunsenbrenner ausgeglüht. Nach dem Abkühlen mit trockenem Stickstoff gefüllt, erneut evakuiert und ausgeglüht und schließlich wiederum mit N_2 gefüllt.
Die Beschickung der so vorbereiteten Transportampulle ging anschließend im Stickstoff-Kasten vor sich. Mit Hilfe eines langgezogenen Trichters wurde zunächst das Erdalkalichlorid in den hinteren Bauch, danach das $PtCl_4$ in den vorderen eingefüllt. Die genauen Einfüllmengen lassen sich, bedingt durch die Arbeitsweise, nur schätzen: sie betrugen ca. 0,5 g pro Ausgangssubstanz. Die wieder verschlossene Transportampulle wurde vorsichtig (wegen der evtl. Vermischung) aus dem Stickstoff-Kasten genommen und an der Vakuumpumpe evakuiert. Die evakuierte Transportapparatur wurde anschließend mit gut getrocknetem Chlor (durch conc. H_2SO_4 , über P_4O_{10} und nochmals conc. H_2SO_4) gefüllt. Nach beendeter Füllung wurde, bei geöffnetem U-Rohr-Hahn, durch Eintauchen des U-Rohres in eine Aceton-Trockeneis-Mischung ein Tropfen Chlor einkondensiert und der Hahn danach geschlossen.

Die einkondensierte Chlormenge entspricht in etwa einem Chlordruck von ca. 4 at. Die Beobachtung und Dosierung des einströmenden Chlors erfolgte über eine speziell konstruierte Waschflasche (siehe Abbildung 19).

Abb. 19 : Waschflasche zur Füllung der Transportapparatur mit Chlor



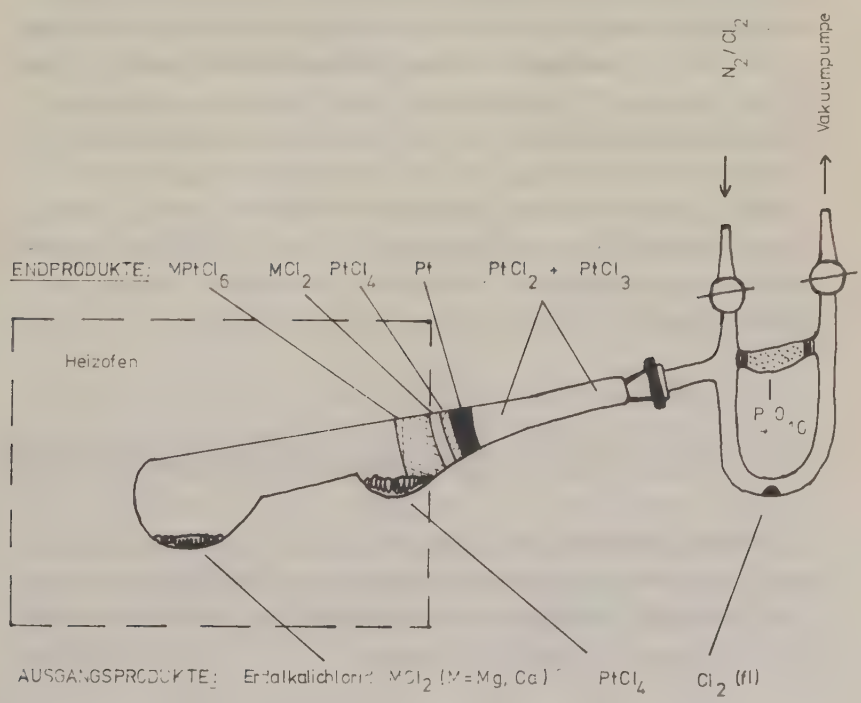
Nach dem Verdunsten des einkondensierten Chlors und der Anpassung der Transportapparatur an die Zimmertemperatur wurde sie mit ihrem abgeschmolzenen Ende voran schräg in den auf 1000°C vorgeheizten

Ofen gebracht. Die Neigung der Ampulle wurde zur Erzielung einer Gasbewegung mittels thermischer Konvektion vorgenommen.

Die Reaktionsdauer betrug durchschnittlich 6 Tage. Weitere Angaben können den Ausführungen unter Punkt 2.5.2. entnommen werden.

Die Lage der Transportapparatur im Heizofen, ihren Aufbau und die Verteilung der Ausgangs- und Endprodukte in der Transportampulle gibt Abbildung 20 wieder.

Abb. 20 : Versuchsanordnung und Lage der Ausgangs- und Endprodukte beim chemischen Transport im System Platin/Chlor/Erdalkalichlorid.



4.3.1. Über den Umgang mit den wasserfreien Erdalkalihexachloroplatinaten

Da der wasserfreie Verbindungstyp, wie unter Punkt 2.5.5. beschrieben, extrem hygroskopisch ist, bedurften Isolierung und Weiterverarbeitung des $MgPtCl_6$ und $CaPtCl_6$ bestimmter Vorsichtsmaßnahmen. Vorausgeschickt sei, daß aus obigem Grund alle Arbeiten mit diesen Verbindungen im Stickstoff-Kasten, der zudem noch mit (P_4O_{10}) (mit Farbindikator, Fa. Merck) beschickt war, ausgeführt werden mußten.

Die Isolierung der wasserfreien Erdalkalihexachloroplatinate erfolgte durch Cracken der Quarzampulle, die zuvor evakuiert und mit Stickstoff gefüllt worden war. Anschließend an das Cracken erfolgte das Auskratzen der z.T. anhaftenden Kristallblättchen mit dem Spatel. Die isolierten Mengen pro Transportreaktion waren jeweils ziemlich gering, schätzungsweise zwischen 5-10 mg. Durch die beschriebene Isoliermethode ließ sich allerdings eine Verunreinigung von $MgPtCl_6$ und $CaPtCl_6$ durch die anderen anfallenden Verbindungen ($PtCl_4$, $PtCl_2$, Erdalkalichlorid) nicht immer vermeiden, was im Verlauf der weiteren Untersuchungen bestimmte, im folgenden beschriebene Konsequenzen mit sich brachte.

4.4. Spektroskopische Untersuchungen an Calciumhexachloroplatinaten

Die Infrarot-Absorptionsspektren wurden an einem Doppelstrahl - Gitterspektrometer der Fa. PERKIN-ELMER, Modell 621, im Bereich von 4000 - 200 cm^{-1} aufgenommen. Verwendet wurden Nujoldispersionen und Polyäthylen-Preßlinge der Substanz.

Die Aufnahme +) der FIR-Spektren erfolgte an einem Fourier - Spektrometer FIR 30 der Fa. POLYTEC . Die Fixierung der Substanz geschah mittels Polyäthylen-Scheiben.

Die RAMAN-Spektren wurden an einem RAMAN-Spektrometer der Fa. CARY, Modell 82, durchgeführt. Die Probenanregung ging mit Hilfe eines Kr - Ionen - Lasers (verwendete Wellenlänge 647,1 nm) der Fa. SPECTRA-PHYSICS vor sich. Die kristallinen Proben wurden in einem LINDEMANN - Röhrchen, von P_4O_{10} überschichtet und mit Paraffin verschlossen, in den Strahlengang gebracht.

Zum Erkennen von evtl. Verunreinigungen des Calciumhexachloroplatinats wurden die Spektren der in Frage kommenden Substanzen ($PtCl_4$, $PtCl_2$, $CaCl_2$ wasserfrei) im FIR- und RAMAN - Bereich mit Calciumhexachloroplatinat (wasserfrei) verglichen.

4.5. Analysen

4.5.1. Schnellmethode zur Bestimmung von Jod nach W. SCHÖNIGER [26)]

4 - 8 mg Festsubstanz werden in einem möglichst kleinen Häufchen auf aschefreies Filterpapier eingewogen. Das Filterpapier faltet man hierzu rechtwinklig zusammen und befestigt es am Platin-Drahtnetz, das am Stopfen des Reaktionskolbens angebracht ist. In dem Erlenmeyerkolben wird nach Einbringen der Absorptionslösung ca. 15 sec. O_2 aus der Stahlflasche eingeleitet; dann zündet man den Papierstreifen des "Päckchens" an und setzt den vorher angefeuchteten Schliffstopfen sofort in den Schliff gut ein.

+) Für die Aufnahme der Spektren danke ich Herrn Dipl. Chem. U. KRISTEN und Herrn Dipl. Chem. J. ZÜRBIG .

Arbeitsvorschrift:

Absorptionslösung:	5 ml NaOH (ca. 1 n) und 5 ml H_2O .
Absorptionszeit:	5 Minuten; unmittelbar nach der Verbrennung gut schütteln!
Abspülen und Vorbereitung zur Titration:	Mit 15 ml H_2O spülen, 10 ml Brom-Eisessig zugeben, schütteln, 0,5 ml konz. Ameisensäure (oder 1 g Na-formiat) zugeben. Nach 2 Minuten ca. 0,5 g KJ zusetzen.
Indikator:	Thyoden oder Stärkelösung.
Umschlag:	blauviolett farblos.
Titration mit:	0.01 n - Natriumthiosulfat
Berechnung:	$\% J = \frac{\text{ml Verbrauch} \cdot f \cdot 21,15}{\text{mg Einwaage}}$

Reaktionen:

1) $MJ_x + \frac{x}{4} O_2 \longrightarrow MO_{\frac{x}{2}} + \frac{x}{2} J_2$

2) $3 J_2 + 6 OH^- \longrightarrow 5 J^- + JO_3^- + 3 H_2O$

3) $J^- + 3 Br_2 + 3 H_2O \longrightarrow JO_3^- + 6 Br^- + 6 H^+$

4) $Br_2 + H COOH \longrightarrow 2 HBr + CO_2$

5) $JO_3^- + 5 J^- + 6 H^+ \longrightarrow 6 J_2 + 3 H_2O$

4.5.2. Bestimmung von Jod nach G.G. PETUCHOW und T.V. GUSZEWA [25)]

Die Einwaage (30-60 mg) wird in einem 150 ml Kolben mit Rückflußkühler in 10 ml Dioxan gelöst. Es werden 15 ml Äthoxyäthanol zugefügt und das Gemisch langsam erwärmt. Durch den Rückflußkühler werden in kleinen Anteilen 1 - 1,5 g metallisches Natrium zugegeben (genug Na, um die Reaktion während 30 Minuten verlaufen zu lassen).

Das Erhitzen wird dann unterbrochen, der Rückflußkühler mit 10-15 ml Wasser gespült und das Gemisch nach dem Abkühlen mit konz. $HClO_4$ neutralisiert (die braune Färbung schlägt in gelbgrün um). Nach Abtrennung des metallischen Platin durch Filtration wird die Lösung potentiometrisch mit Silbernitrat (0,1 n) titriert.

Bei Anwendung auf die Jodoplatinate (IV) von Rb und Cs ergab sich ein konstanter Überverbrauch an $AgNO_3$ - Titrationslösung. Er entsprach der Jodmenge von 1,23 mg.

4.5.3. Jodbestimmung nach SCHÄFER und DOHMANN [24)]

In einem Zweischenkel-Rohr befindet sich auf der einen Seite ein Quarztiegel, der mit maximal 50 mg der zu analysierenden Substanz gefüllt wird. In den Glastiegel auf der anderen Seite des Rohres werden etwa 100 mg $AgNO_3$ und 2 - 4 ml konzentrierte HNO_3 eingefüllt. Anschließend schmilzt man das Glasgefäß an beiden Schenkeln ab und erhitzt es im Trockenschrank etwa 48 h auf 140-200°C . Das Edelmetall-Halogenid wandelt sich durch den HNO_3 - Dampf in ein Oxidhydrat um, während das freiwerdende Halogen von $AgNO_3$ gebunden wird. Nach Öffnen des " H-Rohres " kann das Oxidhydrat im Quarztiegel bei 900°C verglüht und das Metall direkt ausgewogen werden. In dem Glastiegel auf

der anderen Seite befindet sich das Silberhalogenid neben überschüssigem $AgNO_3$. Nach mehrmaligem Auskochen mit H_2O und Trocknen bei 130°C kann es auf einer Mikrofritte ausgewogen werden.

4.5.4. Bestimmung von Rubidium und Caesium nach K. BOGUSLAWSKA und A. CYGANSKI [27)]

Arbeitsvorschrift:

Zur Probelösung fügt man tropfenweise Salpetersäure (1 : 1) bis zur schwach sauren Reaktion, dampft zur Trockne auf dem Wasserbad, löst den Rückstand in 2 ml Wasser und versetzt mit 5 ml Reagenslösung (bei mehr als 100 mg Cs oder Rb 10 ml). Die Reagenslösung bereitet man durch Lösen von 9 g $Sr(NO_3)_2$, 7,5 g $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ und 17 g $NaNO_2$ in 90 ml Wasser. Die Probelösung läßt man nach Umrühren 5 h bei 5°C im Kühlschrank stehen. Danach filtriert man den Niederschlag durch einen Glasfiltertiegel (G 4), wäscht 3-4 mal mit 2-3 ml Methanol durch Dekantation und danach mit 25 ml Methanol im Tiegel. Den ausgewaschenen Niederschlag löst man in Salpetersäure (1 : 1) und verwendet bei einem Gehalt von Caesium oder Rubidium < 50 mg die gesamte Probelösung zur Titration, sonst nur einen aliquoten Teil. Man fügt tropfenweise Ammoniak zu (so, daß der sich bildende Niederschlag wieder gelöst wird) und füllt mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von etwa 50 ml auf. Nach Zugabe von Murexid als Indikator titriert man mit 0,01 M ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von gelb nach violett. Der Faktor der Reagenslösung muß durch Eichbestimmungen empirisch ermittelt werden. Er liegt bei Werten zwischen 0,7 und 0,9 .

4.5.5. Flammenphotometrische Bestimmung von Rubidum und Caesium

Die Messungen wurden an dem Flammenphotometer M 4 Q II mit Monochromator P M Q II (Fa. Zeiss) des Mineralogischen Instituts der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt +).

a) Rubidiumbestimmung

Zur Herstellung der Eichlösung werden 1,415 g RbCl (suprapur, Fa. Merck) in Wasser gelöst und auf 1 l aufgefüllt. Als Ionisationspuffer fügt man 1 g CsCl hinzu.
Die höchste Empfindlichkeit bei ruhiger Anzeige wird mit einer Acetylen - Luft - Flamme (35-40 Sktl. C_2H_2 und maximaler Luftdurchfluß) erreicht. Um spektrale Störungen zu vermeiden und den Untergrund möglichst klein zu halten, muß man mit kleinen Spaltbreiten arbeiten. Bei 780,023 nm ist eine Bandbreite von 2,5 nm und eine Spaltbreite von 0,5 nm empfehlenswert. Als günstiger Arbeitsbereich erweisen sich Konzentrationen unter 10 ppm. Hier tritt nur geringe Selbstabsorption auf und die Eichkurven verlaufen linear.

Zur Analyse werden 6-10 mg des Jodoplatinats (IV) eingewogen und mit konz. $HClO_4$ auf dem Sandbad zur Trockene eingedampft. Die Feststubstanz wird mit Wasser, das dieselbe Konzentration an CsCl enthält wie die Eichlösung (Nullpunktslösung), aufgenommen und in Meßkolben aufgefüllt.

b) Caesiumbestimmung

Zur Herstellung der Eichlösung werden 1,267 g CsCl in Wasser gelöst und auf 1 l aufgefüllt. Als Ionisationspuffer dient RbCl, von

---

+) Für Anleitung und Überlassung des Geräts danke ich Herrn Wiss. Rat Dr. R. SCHWAB.

dem 1 g zur Lösung hinzugegeben wird.
Man arbeitet am günstigsten mit einer Acetylenflamme der gleichen Art wie bei der Rb-Bestimmung. Als Bandbreite erweist sich 5 nm, als Spaltbreite 1 mm geeignet unter Benutzung der Wellenlänge 852,1 nm des Caesium-Doubletts.
Bis 20 ppm treten keine Selbstabsorptionen auf und die Eichkurven verlaufen linear. Die Herstellung der Meßlösung erfolgt wie oben beschrieben, statt CsCl muß lediglich RbCl als Ionisationspuffer verwendet werden.

4.5.6. Tl_2PtJ_6

Analyse: $Jod_{gef.}$: 56,9 %

$Jod_{theo.}$: 55,7 %

TGA : Einwaage : 23,2 mg

1. Stufe: 13,6 mg bei T = 463°C

Gewichtsverlust: 9,6 mg (theo.: 8,7 mg) ≙ 4 J

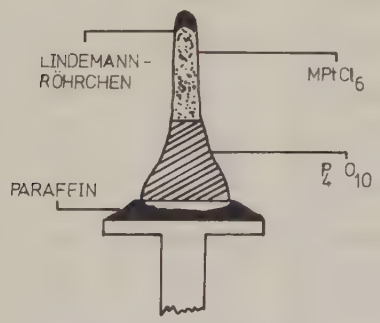
2. Stufe: 3,3 mg bei T = 600-800°C

Gewichtsverlust: 19,9 mg (theo.: 20,0 mg) ≙ 4 J + 2 TlJ

4.6. Röntgenographische Aufnahmen

4.6.1. Pulver-Aufnahmen

Die Pulver-Aufnahmen der wasserfreien Erdalkalihexachloroplatinate wurden in einer DEBYE - SCHERRER - Kamera unter Verwendung einer Kupfer-K_α - Strahlung aufgenommen.
Die Substanzfixierung erfolgte in einem auf ca. 1 cm Länge abgeschmolzenen, gut getrocknetem LINDEMANN - Röhrchen. Eine Übersicht der Anordnung der Substanzen für die DEBYE - SCHERRER - Pulveraufnahmen bringt die nachfolgende Abbildung:



Nach dem gleichen Verfahren wurden DEBYE - SCHERRER - Pulveraufnahmen von $CaCl_2$, $MgCl_2$, $PtCl_2$ und $PtCl_4$ angefertigt.
Sie waren, wie bereits erwähnt, notwendig, um evtl. Verunreinigungen der wasserfreien Erdalkalihexachloroplatinate ausschließen zu können.

Die Guinier-Pulveraufnahmen wurden unter Verwendung einer Kupfer-K_α - Strahlung am Kristalloflex der Fa. Siemens hergestellt. Für die Aufnahme diente eine Guinier-De-Wolf-II - Kamera der Fa. Nonius, Delft. Die Präparate wurden jeweils durch Aufkleben auf Tesafilm fixiert.

In den folgenden Tabellen werden die gefundenen und berechneten $\sin^2 \vartheta$-Werte, die zugehörigen hkl - Indizes, sowie die visuell geschätzten Reflexintensitäten angegeben. Als Kennzeichnung für die Intensitäten dienen

die Abkürzungen:

s. st. = sehr stark / st. = stark / m. = mittel /
s. = schwach / s. s. = sehr schwach

a) $MgPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$

Nr.	h	k	l	$\sin^2\vartheta$ - gem.	$\sin^2\vartheta$ - ber.	Intensität
1	0	0	1	0,01227	0,01218	s. st.
2	0	1	-1	0,02164	0,02174	m.
3	0	1	1	0,02730	0,02729	st.
4	0	0	2	0,04908	0,04872	m.
5	2	0	-1	0,05545	0,05490	s.
6	1	0	2	0,06681	0,06596	s.
7	1	2	0	0,06681	0,06674	st.
8	1	-2	-1	0,07151	0,07104	m.
9	1	-1	-2	0,07151	0,07065	m.
10	2	1	-2	0,09870	0,09838	m.
11	0	3	0	0,11143	0,11102	m.
12	0	1	-3	0,11363	0,11363	st.
13	2	2	1	0,13101	0,13109	s.
14	2	2	-2	0,13552	0,13524	s. s.

b) $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$

Nr.	h	k	l	$\sin^2\vartheta \cdot 10^{-3}$ gem.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^{-3}$ ber.	Intensität
1	0	0	1	11,69	11,80	s. st.
2	0	1	-1	21,36	21,48	s. st.
3	0	1	1	25,90	25,89	st.
4	1	1	-1	33,48	33,78	s.
5	0	0	2	47,05	47,19	m.
6	2	-0	-1	54,50	54,48	s.
7	0	1	2	63,22	63,49	m.
8	1	-2	1	64,27	63,99	s. s.
9	2	1	0	67,95	67,75	st.
10	2	1	-2	97,26	97,31	m.
11	1	-2	-2	102,72	102,71	m.
12	0	3	0	106,91	106,98	m.
13	0	1	-3	111,36	111,45	m.
14	1	-3	-1	124,40	124,56	st.
15	1	0	3	128,12	128,42	m.
16	2	2	1	132,82	132,79	s.
17	0	2	-3	140,33	140,49	s. s.
18	1	-3	2	150,05	150,01	m.
19	0	2	3	166,89	166,97	s.
20	3	-3	0	188,40	188,33	s.
21	0	1	4	209,35	209,48	s. s.
22	4	-2	0	218,42	218,44	s. s.

c) $BaPtCl_6 \cdot 2\,H_2O$

Nr.	h	k	l	$\sin^2\vartheta$ - gem.	$\sin^2\vartheta$ - ber.	Intensität
1	1	1	-1	0,01447	0,01472	s.
2	1	1	1	0,01722	0,01749	st.
3	1	1	-2	0,02064	0,02096	m.
4	2	0	1	0,02190	0,02309	s. st.
5	2	0	-3	0,03160	0,03237	m.
6	0	2	1	0,03793	0,03899	s.
7	3	1	-2	0,05060	0,05098	st.
8	1	1	4	0,05968	0,05979	s.
9	2	2	-4	0,08354	0,08385	s. st.
10	1	1	-6	0,09601	0,09682	st.
11	2	0	5	0,09601	0,09692	st.

d) Tl_2PtJ_6

Nr.	h	k	l	$\sin^2\vartheta$ - gem.	$\sin^2\vartheta$ -ber.	Intensität
1	1	0	1	0,01485	0,01483	s. st.
2	0	0	2	0,01927	0,01925	m.
3	1	1	0	0,02005	0,02004	m.
4	1	1	2	0,03934	0,03929	st.
5	2	0	0	0,04009	0,04007	m.
6	2	0	1	0,04487	0,04489	st.
7	2	1	0	0,05014	0,05009	s.
8	1	0	3	0,05339	0,05333	m.
9	2	1	1	0,05489	0,05490	st.
10	2	0	2	0,05935	0,05932	s. st.
11	2	1	2	0,06936	0,06934	m.
12	0	0	4	0,07700	0,07700	m.
13	2	0	3	0,08344	0,08339	st.
14	1	0	4	0,08705	0,08702	s. st.
15	2	1	3	0,09345	0,09341	s.
16	3	0	1	0,09498	0,09498	s.
17	1	1	4	0,09704	0,09704	s. s.
18	3	1	1	0,10503	0,10500	s.

e) Rb_2PtJ_6

Nr.	h	k	l	$\sin^2\vartheta$ - gem.	$\sin^2\vartheta$ - ber.	Intensität
1	1	1	1	0,01398	0,01417	s. st.
2	2	0	0	0,01863	0,01890	st.
3	3	1	1	0,05193	0,05196	m.
4	2	2	2	0,05685	0,05669	s. st.
5	4	0	0	0,07553	0,07558	s. st.
6	3	3	1	0,08986	0,08975	s. s.
7	4	2	0	0,09409	0,09448	s.
8	4	2	2	0,11289	0,11337	s.
9	3	3	3	0,12742	0,12754	m.
10	4	4	0	0,15122	0,15116	s. st.
11	5	3	1	0,16551	0,16534	s.
12	6	0	0	0,17041	0,17006	s.
13	6	2	0	0,18928	0,18896	s. s.
14	5	3	3	0,20293	0,20313	s. s.
15	6	2	2	0,20788	0,20785	s.
16	4	4	4	0,22635	0,22675	m.
17	7	1	1	0,24072	0,24092	m.
18	6	4	0	0,24531	0,24564	m

f) Cs_2PtJ_6

Nr.	h	k	l	$\sin^2\vartheta$ - gem.	$\sin^2\vartheta$ - ber.	Intensität
1	1	1	1	0,01392	0,01379	s. st.
2	2	0	0	0,01832	0,01839	st.
3	2	2	0	0,03684	0,03678	m.
4	3	1	1	0,05008	0,05057	m.
5	2	2	2	0,05491	0,05517	s. st.
6	4	0	0	0,07366	0,07356	s. st.
7	3	3	1	0,08746	0,08735	s. s.
8	4	2	0	0,09190	0,09195	s.
9	4	2	2	0,11008	0,11034	s.
10	5	1	1	0,12388	0,12413	m.
11	4	4	0	0,14732	0,14711	s. st.
12	5	3	1	0,16087	0,16091	s.
13	6	0	0	0,16527	0,16550	s.
14	5	3	3	0,19738	0,19768	s. s.
15	6	2	2	0,20228	0,20228	s.
16	4	4	4	0,22082	0,22067	m.
17	5	5	1	0,23433	0,23446	m.

g) $(N_2H_5)_2PtJ_6$

Nr.	h	k	l	$\sin^2\vartheta$ - gem.	$\sin^2\vartheta$ - ber.	Intensität
1	1	1	0	0,01297	0,01316	s. st.
2	0	1	1	0,01489	0,01490	s. st.
3	1	0	1	0,01659	0,01677	m.
4	0	2	0	0,02246	0,02256	s. st.
5	2	0	0	0,02986	0,03006	st.
6	2	2	0	0,05253	0,05262	s.
7	0	3	1	0,05976	0,06003	s. st.
8	1	3	1	0,06725	0,06754	st.
9	3	1	0	0,07295	0,07328	st.
10	3	0	1	0,07672	0,07689	s.
11	2	2	2	0,08962	0,08965	st.
12	1	3	2	0,09539	0,09531	st.
13	3	2	1	0,09932	0,09946	s. s.
14	3	1	2	0,11033	0,11031	s. s.
15	4	0	0	0,12025	0,12024	m.
16	2	4	1	0,12948	0,12958	s.
17	4	1	1	0,13480	0,13514	m.
18	3	0	3	0,15067	0,15095	m.
19	3	4	0	0,15811	0,15789	m.
20	2	5	1	0,17995	0,18034	s.

4.6.2. Einkristallaufnahmen

Drehkristall- und Weißenberg - Aufnahmen wurden mit den integrierenden Kameras der Fa. Nonius, Delft, bzw. Fa. Stoe, Darmstadt, hergestellt (Radius des Filmzylinders = 28,65 mm; Cu-Ka - Strahlung mit Ni - Filter). Aus den Drehkristallaufnahmen wurde die Translationsperiode in Richtung der Drehachse nach folgenden Beziehungen ermittelt:

$$\tan \mu = \frac{2e}{2R} ; \qquad \sin \mu = \frac{n \cdot \lambda}{t_o} ;$$

n = Nummer der Schichtlinie

λ = Wellenlänge der verwendeten Strahlung (Å)

$2e$ = Schichtlinienabstand in mm

μ = Schichtlinieneinfallswinkel (^{o})

R = Kameraradius (mm)

t_o = Translationsperiode (Å)

Die Auswertung der Weißenberg-Aufnahmen (equi-inclination - Technik) erfolgte graphisch nach der Methode von BUERGER [38]. Die Precession-Aufnahmen wurden in einer integrierenden BUERGER-Kamera der Fa. Nonius, Delft, hergestellt. Die Bestimmung vorläufiger Gitterkonstanten aus Precession-Aufnahmen erfolgte nach der Beziehung:

$$k = \frac{60}{k^* \sin ß^*} ;$$

k^* = reziproker Achsenabschnitt (mm)

$ß^*$ = reziproker Achsenwinkel (^{o})

k = Translationsperiode in Achsenrichtung (Å)

4.7. Durchführung der Berechnungen

Die im Verlauf dieser Arbeit benötigten Berechnungen wurden an der Rechenanlage CD 3300 der Fa. Control Data im Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Folgende Rechenprogramme standen zur Verfügung:

1) Umrechnung der beobachteten Intensitäten aus Weißenberg-Aufnahmen in F^2- Werte.
2) Programm POWDER zur Auswertung von Pulveraufnahmen.
3) Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe im ortho-rhombischen System.
4) Permutation von hkl - Werten im kubischen System.
5) Programm DIFFAUS zur Korrektur von Daten vom Vierkreisdiffraktometer.
6) Programm für dreidimensionale PATTERSON- und FOURIER - Synthesen Version A und B .
7) Full-Matrix-Least-Squares - Programm für isotrope und anisotrope Eingabe.
8) Abstände- und Winkelprogramm.

Programmautoren:

1) Prof. Dr. H.G. v. SCHNERING, Universität Münster
2) Dr. M. DRÄGER, Universität Mainz
3) u. 4) Dr. R. BAUER, Universität Erlangen-Nürnberg
5) Dr. D. MESSER, Universität Erlangen-Nürnberg
6) - 8) Prof. Dr. H. BURZLAFF und Dr. R. BÖHME, Universität Erlangen-Nürnberg

Für die Überlassung der Rechenprogramme danke ich den genannten Autoren.

Den Herren des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg danke ich für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit und für die Unterstützung bei der Durchführung der Berechnungen.

4.8. Tabellen der Strukturfaktoren

Im Folgenden sind die gemessenen (FO) und berechneten (FC) Strukturamplituden mit entsprechenden hkl-Indizes aufgeführt.

a) Rb_2PtJ_6

h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC
3	10	1	23.32	23.44	2	4	1	-9.00	-6.29	7	7	0	23.35	21.87
0	11	1	18.25	20.83	3	4	1	77.44	76.14	2	8	0	-22.56	-19.30
1	11	1	18.49	13.28	4	4	1	-6.71	-1.56	3	9	0	9.85	7.13
2	11	1	12.36	10.61	7	4	1	41.84	37.81	0	10	0	27.40	28.97
3	11	1	15.20	11.10	9	4	1	11.49	9.29	2	10	0	18.48	21.40
4	11	1	12.04	12.82	0	5	1	99.11	85.62	4	10	0	20.15	21.53
0	[illegible]	2	-5.92	-6.04	1	5	1	31.53	26.71	6	10	0	16.28	13.44
2	[illegible]	2	-130.77	-148.78	2	5	1	17.49	15.88	1	11	0	23.22	27.04
4	[illegible]	2	-27.96	-31.85	3	5	1	28.00	23.95	3	11	0	25.42	23.88
6	[illegible]	2	-7.48	-3.25	4	5	1	49.30	44.79	0	12	0	14.04	14.79
10	[illegible]	2	-21.48	-21.68	5	5	1	17.97	14.00	1	[illegible]	1	60.64	60.65
0	1	2	15.23	15.34	6	5	1	35.21	30.68	3	[illegible]	1	103.35	97.55
1	1	2	-23.94	-23.44	7	5	1	9.49	8.73	7	[illegible]	1	53.86	51.64
2	1	2	-30.03	-33.93	0	6	1	37.24	30.14	0	1	1	110.03	128.84
3	1	2	-26.04	-21.61	1	6	1	25.88	26.81	1	1	1	4.90	5.67
4	1	2	54.37	55.77	2	6	1	32.98	26.14	2	1	1	11.22	4.07
5	1	2	-18.31	-13.58	3	6	1	55.35	51.71	3	1	1	5.66	1.87
6	1	2	-36.47	-39.25	4	6	1	24.58	14.59	4	1	1	59.44	63.64
7	1	2	-8.66	-7.03	5	6	1	15.43	3.42	6	1	1	36.93	34.76
0	2	2	32.33	30.54	7	6	1	28.55	27.73	10	1	1	23.52	24.92
1	2	2	184.27	213.72	0	7	1	46.49	47.97	0	2	1	-14.11	-13.87
2	2	2	-20.69	-19.86	4	7	1	24.45	24.78	1	2	1	30.43	28.59
3	2	2	65.60	67.22	6	7	1	21.12	20.39	2	2	1	-15.75	-12.87
4	2	2	-11.49	-11.52	0	8	1	-32.30	-23.69	3	2	1	77.42	76.15
5	2	2	96.92	93.47	1	8	1	13.53	14.76	4	2	1	-10.05	-9.79
6	2	2	-10.72	-10.76	2	8	1	-29.61	-21.86	5	2	1	-10.44	-6.35
8	2	2	63.49	65.89	3	8	1	31.37	31.74	6	2	1	-7.21	-7.73
10	2	2	15.36	13.93	4	8	1	-22.65	-15.45	7	2	1	44.38	43.35
0	3	2	25.18	27.35	6	8	1	-12.81	-9.73	0	3	1	94.53	97.94
1	3	2	15.59	11.70	7	8	1	16.67	16.67	1	3	1	-33.84	-28.19
2	3	2	130.38	136.91	0	9	1	33.39	33.21	2	3	1	-6.00	-1.78
3	3	2	6.40	1.37	1	9	1	-22.09	-16.65	3	3	1	-23.45	-21.45
5	3	2	156.75	166.29	2	9	1	12.92	10.99	4	3	1	50.23	49.03
7	3	2	48.99	49.26	3	9	1	-19.47	-12.94	5	3	1	-16.48	-12.28
9	3	2	65.93	65.41	4	9	1	18.00	18.38	6	3	1	33.33	26.87
0	4	2	18.87	22.45	5	9	1	-12.85	-8.56	7	3	1	9.80	-5.22
1	4	2	105.06	111.28	6	9	1	14.63	15.91	10	3	1	24.23	21.09
			17.20	17.84	1	10	1	16.22	15.25	1	4	1	36.80	34.88

h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC
1	8	3	29.83	27.33	2	2	3	13.56	7.84	2	4	2	25.24	19.63
2	8	3	24.52	20.14	3	2	3	87.63	82.01	3	4	2	19.72	20.39
3	8	3	33.24	37.42	4	2	3	9.22	8.14	4	4	2	56.96	53.55
4	8	3	15.10	16.27	5	2	3	10.44	11.21	5	4	2	9.38	6.94
5	8	3	12.69	13.19	7	2	3	44.54	43.68	6	4	2	39.84	38.90
6	8	3	12.25	9.07	9	2	3	10.00	10.77	0	5	2	9.90	17.30
7	8	3	19.39	19.20	0	3	3	101.06	100.23	1	5	2	-34.00	-37.64
8	0	3	23.73	28.62	1	3	3	18.33	27.04	3	5	2	8.77	5.95
1	0	3	16.61	17.60	2	3	3	24.25	23.80	5	5	2	-29.24	-27.62
3	0	3	12.04	14.56	3	3	3	19.42	13.10	7	5	2	16.16	14.24
4	9	3	14.63	16.98	4	3	3	55.35	55.19	1	6	2	-12.04	-9.61
6	9	3	12.08	14.60	5	3	3	11.45	11.72	2	6	2	-39.87	-37.28
0	11	3	12.08	13.52	6	3	3	36.93	34.67	0	7	2	-7.55	-10.86
1	11	3	-14.90	-14.15	7	3	3	8.72	7.20	1	7	2	24.41	27.08
3	11	3	-11.96	-10.79	8	3	3	9.43	9.92	2	7	2	-8.43	-15.88
0	0	4	176.10	189.21	1	4	3	16.19	20.80	3	7	2	40.17	37.68
2	0	4	85.02	81.78	3	4	3	53.43	50.08	5	7	2	8.60	10.00
4	0	4	104.35	97.78	7	4	3	29.29	23.90	7	7	2	22.74	21.41
6	0	4	66.98	65.65	0	5	3	41.53	44.08	0	8	2	68.34	66.89
8	0	4	10.39	18.44	1	5	3	-27.15	-22.24	2	8	2	43.79	44.61
0	1	4	39.31	32.92	2	5	3	-13.56	-6.63	4	8	2	45.40	44.39
1	1	4	65.02	62.55	3	5	3	-19.26	-19.33	6	8	2	30.38	27.94
2	1	4	31.92	24.20	4	5	3	18.95	21.65	1	9	2	36.88	35.73
3	1	4	99.11	101.02	5	5	3	-12.41	-13.29	3	9	2	38.44	35.21
4	1	4	26.38	18.69	6	5	3	18.11	16.72	5	9	2	17.38	19.85
5	1	4	17.41	15.91	0	6	3	-23.66	-29.84	0	10	2	15.62	12.38
6	1	4	16.49	12.03	1	6	3	18.60	15.48	4	10	2	11.19	11.22
7	1	4	46.65	44.58	2	6	3	-22.80	-27.07	1	0	3	8.43	10.67
0	2	4	31.94	34.90	3	6	3	51.70	46.93	3	0	3	57.84	52.66
1	2	4	23.66	22.39	4	6	3	-18.36	-17.06	5	0	3	-16.28	-11.44
2	2	4	-38.31	-43.40	5	6	3	-10.82	-11.29	7	0	3	37.20	34.58
3	2	4	23.69	23.81	7	6	3	21.77	21.06	0	1	3	89.10	89.82
4	2	4	11.22	7.25	0	7	3	29.65	53.54	4	1	3	47.57	46.44
5	2	4	12.59	9.45	2	7	3	25.22	19.89	6	1	3	32.16	27.15
6	2	4	12.55	11.33	4	7	3	36.30	30.54	10	1	3	18.79	21.45
0	3	4	8.19	1.05	6	7	3	25.38	23.07	0	2	3	21.00	7.93
1	3	4	-44.07	-48.55	0	8	3	25.34	23.78	1	2	3	54.27	52.07

h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC
2	9	5	12.69	7.72	0	1	5	73.51	69.82	2	3	4	-14.66	-10.96
4	9	5	13.89	11.40	1	1	5	12.37	11.85	4	3	4	-9.43	-4.43
1	10	5	22.27	16.31	2	1	5	18.68	16.76	5	3	4	-34.99	-35.24
0	0	6	9.59	8.62	3	1	5	9.00	7.81	7	3	4	12.08	11.53
2	0	6	-32.91	-34.27	4	1	5	41.62	40.70	0	4	4	46.40	50.13
0	1	6	-30.02	-21.61	6	1	5	29.77	26.48	1	4	4	-29.72	-31.16
2	1	6	-29.44	-23.35	0	2	5	-15.13	-3.30	2	4	4	-7.62	-6.56
3	1	6	25.88	26.90	2	2	5	-16.09	-3.06	3	4	4	-19.90	-16.33
4	1	6	-22.02	-16.01	3	2	5	31.97	31.45	4	4	4	23.73	22.53
6	1	6	-9.49	-7.03	4	2	5	-11.66	-1.79	5	4	4	-17.44	-19.20
7	1	6	16.73	17.70	5	2	5	-8.66	-4.51	6	4	4	19.95	18.87
0	2	6	72.08	77.33	7	2	5	20.65	22.31	7	4	4	-9.06	-6.94
1	2	6	-23.71	-23.25	0	3	5	39.36	37.46	1	5	4	62.18	62.96
2	2	6	32.11	31.36	1	3	5	-9.70	-21.40	2	5	4	-9.49	-21.93
3	2	6	-17.29	-13.95	2	3	5	-7.35	-18.39	3	5	4	75.90	75.02
4	2	6	45.59	43.34	4	3	5	19.00	19.83	5	5	4	28.11	25.91
5	2	6	-14.83	-14.12	6	3	5	17.55	14.22	7	5	4	32.56	34.56
6	2	6	27.04	30.88	0	4	5	-10.77	-13.43	0	6	4	81.95	84.10
0	3	6	11.79	10.05	1	4	5	32.54	28.67	1	6	4	11.92	7.76
1	3	6	57.78	58.70	2	4	5	-9.54	-11.59	2	6	4	49.04	47.98
2	3	6	-8.31	-8.24	3	4	5	52.16	44.29	3	6	4	14.21	13.63
3	3	6	68.87	69.23	7	4	5	26.10	24.83	4	6	4	52.34	52.11
5	3	6	13.96	26.04	0	5	5	67.94	63.62	5	6	4	33.66	34.59
7	3	6	30.50	32.02	1	5	5	18.08	17.75	8	6	4	13.42	14.57
0	4	6	52.38	54.45	2	5	5	32.60	29.28	0	7	4	13.93	28.37
1	4	6	24.08	22.30	3	5	5	16.70	13.58	1	7	4	21.61	21.11
2	4	6	22.23	22.07	4	5	5	42.49	38.98	2	7	4	10.54	17.04
3	4	6	22.85	25.23	6	5	5	27.07	27.21	3	7	4	32.50	29.87
4	4	6	33.09	32.55	0	6	5	11.58	27.75	7	7	4	17.86	18.65
3	7	6	-11.70	-23.82	1	6	5	22.29	26.96	2	8	4	-10.63	-6.98
3	7	6	14.63	16.02	2	6	5	11.87	24.00	6	9	4	-8.83	-7.61
4	7	6	-9.80	-15.21	3	6	5	35.67	37.63	0	10	4	16.46	18.64
0	8	6	32.43	30.41	5	6	5	9.90	12.55	4	10	4	13.96	13.87
2	8	6	21.40	20.27	7	6	5	18.68	20.83	1	11	4	18.89	19.17
4	8	6	20.95	20.70	0	7	5	13.19	22.70	1	0	5	52.56	50.00
1	9	6	23.13	22.35	0	8	5	-15.13	-13.80	3	1	5	78.09	67.92
					2	8	5	-12.37	-19.39	5	2	5	16.79	17.68
					0	9	5	22.25	18.83	7	5	5	34.12	35.84

h	k	l	FO	FC
1	13	9	6.35	6.25
13	1	9	6.35	6.25
1	11	9	3.82	4.77
11	1	9	3.82	4.77
1	9	9	10.59	10.24
9	1	9	10.59	10.24
1	7	9	7.55	7.64
7	1	9	7.55	7.64
1	5	9	13.82	13.65
5	1	9	13.82	13.65
1	3	9	12.04	11.45
3	1	9	12.04	11.45
1	1	9	14.74	14.24
9	9	9	7.28	7.10
8	8	10	4.49	3.90
6	8	10	4.05	3.51
8	6	10	4.05	3.51
6	6	10	-5.54	-4.40
4	10	10	3.32	3.73
10	4	10	3.32	3.73
4	8	10	5.40	5.18
8	4	10	5.40	5.18
4	6	10	4.26	4.60
6	4	10	4.26	4.60
4	4	10	6.46	7.11
2	12	10	3.33	2.59
12	2	10	3.33	2.59
2	10	10	-3.35	-2.57
10	2	10	-3.35	-2.57
2	8	10	4.51	3.80
8	2	10	4.51	3.80
2	6	10	-8.22	-7.09
6	2	10	-8.22	-7.09
2	4	10	4.88	5.04
4	2	10	4.88	5.04
2	2	10	-12.11	-11.06
0	12	10	3.69	3.58
12	0	10	3.69	3.58

h	k	l	FO	FC
0	0	8	51.19	51.29
2	0	8	29.31	28.98
4	0	8	31.91	32.03
0	1	8	21.61	16.57
1	1	8	26.40	25.98
2	1	8	18.22	12.79
3	1	8	31.84	33.06
4	1	8	15.00	10.31
0	2	8	18.68	19.63
1	2	8	14.83	13.77
3	2	8	12.36	14.17
4	2	8	12.73	12.02
0	4	8	14.66	16.41
1	4	8	-17.23	-18.06
3	4	8	-13.71	-10.72
4	4	8	10.00	10.03
1	5	8	20.20	19.60
3	5	8	25.06	22.86
0	6	8	32.14	33.14
2	6	8	22.27	20.07
1	0	9	22.63	22.90
3	0	9	27.29	26.27
0	1	9	25.49	25.39
1	1	9	14.14	8.16
2	1	9	13.00	13.34
0	2	9	12.00	1.73
0	3	9	12.73	11.80
0	4	9	-12.21	-9.81
1	4	9	16.28	12.23

h	k	l	FO	FC
5	4	6	11.49	10.00
6	4	6	21.56	24.00
0	5	6	10.34	24.79
3	5	6	14.70	14.08
5	5	6	-9.80	-2.13
1	6	6	-13.11	-9.83
2	6	6	-12.57	-9.99
0	7	6	-10.72	-18.34
1	7	6	10.44	10.40
3	0	7	20.15	19.00
7	0	7	15.17	13.78
0	1	7	35.43	33.15
1	1	7	-15.39	-10.74
3	1	7	-12.49	-8.69
4	1	7	19.03	20.06
6	1	7	15.13	14.61
0	2	7	-16.46	-0.99
1	2	7	33.66	32.02
2	2	7	-13.30	-0.56
3	2	7	44.93	40.47
5	2	7	14.53	14.83
7	2	7	20.76	22.26
0	3	7	48.36	48.24
2	3	7	23.11	24.23
4	3	7	28.43	31.16
6	3	7	20.93	21.94
0	4	7	38.65	12.28
2	4	7	10.39	10.72
3	4	7	18.71	23.83
0	5	7	9.43	13.79
1	5	7	-10.54	-10.55
3	6	7	16.76	13.38
0	7	7	32.45	25.47
2	7	7	20.10	14.34
4	7	7	21.59	16.71
1	8	7	22.29	21.09

h	k	l	FO	FC
0	4	14	3.95	4.43
4	0	14	3.95	4.43
0	2	14	3.52	3.58
2	0	14	3.52	3.58
0	0	14	4.05	4.91

h	k	l	FO	FC
2	2	12	5.17	3.37
0	10	12	3.69	4.27
10	0	12	3.69	4.27
0	8	12	10.87	11.83
8	0	12	10.87	11.83
0	6	12	5.21	5.39
6	0	12	5.21	5.39
0	4	12	15.87	17.43
4	0	12	15.87	17.43
0	2	12	6.53	5.97
2	0	12	6.53	5.97
0	0	12	17.67	19.96
5	7	13	5.65	5.78
7	5	13	5.65	5.78
5	5	13	7.94	8.47
3	7	13	5.17	5.10
7	3	13	5.17	5.10
3	5	13	7.99	7.89
5	3	13	7.99	7.89
3	3	13	7.58	6.96
1	9	13	6.35	6.92
9	1	13	6.35	6.92
1	7	13	5.93	5.94
7	1	13	5.93	5.94
1	5	13	8.99	9.03
5	1	13	8.99	9.08
1	3	13	8.68	8.19
3	1	13	8.68	8.19
1	1	13	9.77	9.60
4	6	14	3.33	2.92
6	4	14	3.33	2.92
4	4	14	3.97	4.01
2	4	14	3.47	3.27
4	2	14	3.47	3.27
2	2	14	-3.26	-2.30
0	6	14	3.07	3.19
6	0	14	3.07	3.19

h	k	l	FO	FC
0	10	10	3.22	4.08
10	0	10	3.22	4.08
0	8	10	5.49	5.73
8	0	10	5.49	5.73
0	6	10	4.23	5.09
6	0	10	4.23	5.09
0	4	10	7.07	7.99
4	0	10	7.07	7.99
0	2	10	4.87	5.61
2	0	10	4.87	5.61
0	0	10	7.45	9.02
5	9	11	3.98	3.53
9	5	11	3.98	3.53
5	5	11	3.68	4.04
3	9	11	3.24	2.89
9	3	11	3.24	2.89
1	9	11	3.82	3.47
9	1	11	3.82	3.47
1	5	11	2.84	3.68
5	1	11	2.84	3.68
1	1	11	2.70	2.97
6	8	12	4.24	3.81
8	6	12	4.24	3.81
6	6	12	3.64	3.29
4	8	12	10.21	10.45
8	4	12	10.21	10.45
4	6	12	5.04	4.92
6	4	12	5.04	4.92
4	4	12	14.37	15.27
2	10	12	3.33	3.09
10	2	12	3.33	3.09
2	8	12	5.07	4.19
8	2	12	5.07	4.19
2	6	12	4.40	3.40
6	2	12	4.40	3.40
2	4	12	6.21	5.43
4	2	12	6.21	5.43

b) $(N_2H_5)_2PtJ_6$

h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC
2	6	0	6.86	7.05	10	12	0	3.69	3.69	4	6	0	162.10	157.88
6	2	0	6.86	7.05	12	10	0	3.69	3.69	6	6	0	103.40	100.37
2	4	0	17.13	14.63	10	10	0	3.22	4.21	8	6	0	27.80	23.17
4	2	0	17.13	14.63	8	12	0	10.87	10.21	10	6	0	20.62	35.70
2	2	0	9.00	8.12	12	8	0	10.87	10.21	1	1	0	96.45	96.50
0	14	0	4.05	5.73	8	10	0	5.43	5.91	3	1	0	150.70	148.88
14	0	0	4.05	5.73	10	8	0	5.49	5.91	5	1	0	17.46	14.04
0	12	0	17.67	17.23	8	8	0	22.25	19.75	7	1	0	42.68	63.77
12	0	0	17.67	17.23	6	14	0	3.07	3.72	9	1	0	14.18	18.91
0	10	0	7.45	9.30	14	6	0	3.07	3.72	0	2	0	52.64	44.86
10	0	0	7.45	9.30	6	12	0	5.21	4.65	2	2	0	-96.25	-100.20
0	8	0	37.30	36.47	12	6	0	5.21	4.65	6	2	0	10.54	12.62
8	0	0	37.30	36.47	6	10	0	4.23	5.25	8	2	0	-13.04	-13.94
0	6	0	13.54	13.77	10	6	0	4.23	5.25	10	2	0	21.52	18.73
6	0	0	13.54	13.77	6	8	0	8.94	7.77	1	3	0	-93.10	-101.61
0	4	0	60.28	67.44	8	6	0	8.94	7.77	3	3	0	-7.42	-4.98
4	0	0	60.28	67.44	6	6	0	5.73	6.33	5	3	0	-65.37	-66.97
0	2	0	20.47	18.16	4	14	0	3.95	5.17	7	3	0	13.78	12.36
2	0	0	20.47	18.16	14	4	0	3.95	5.17	0	4	0	77.39	85.59
9	13	1	6.35	6.01	4	12	0	15.87	15.05	2	4	0	-16.76	-15.51
13	9	1	6.35	6.01	12	4	0	15.87	15.05	4	4	0	-35.32	33.69
9	11	1	3.82	4.58	4	10	0	7.07	8.23	6	4	0	27.33	27.15
11	9	1	3.82	4.58	10	4	0	7.07	8.23	10	4	0	21.21	18.31
9	9	1	10.59	9.84	4	8	0	33.54	30.87	1	5	0	98.01	101.64
7	13	1	5.93	5.16	8	4	0	33.54	30.87	3	5	0	121.42	119.44
13	7	1	5.93	5.16	4	6	0	12.39	11.66	5	5	0	40.83	37.39
7	9	1	7.55	7.34	6	4	0	12.39	11.66	7	5	0	55.60	51.71
9	7	1	7.55	7.34	4	4	0	53.11	53.45	9	5	0	18.03	17.40
5	13	1	8.99	7.89	2	14	0	3.52	4.18	0	6	0	123.18	124.48
13	5	1	8.99	7.89	14	2	0	3.52	4.18	2	6	0	70.19	65.80
5	11	1	2.84	4.86	2	12	0	6.53	5.15	4	6	0	77.03	73.06
11	5	1	2.84	4.86	12	2	0	6.53	5.15	6	6	0	52.04	46.75
5	9	1	13.82	13.11	2	10	0	4.87	5.78	8	6	0	16.28	17.96
9	5	1	13.82	13.11	10	2	0	4.87	5.78	1	7	0	18.47	17.78
5	7	1	7.44	8.17	2	8	0	11.38	8.37	3	7	0	38.88	32.86
7	5	1	7.44	8.17	8	2	0	11.38	8.37					

h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC
2	0	2	9.00	9.19	6	6	2	-19.19	-19.94	5	5	1	18.82	18.12
0	0	2	20.47	20.56	4	14	2	3.47	4.32	3	13	1	8.68	7.12
9	11	3	3.24	4.00	14	4	2	3.47	4.32	13	3	1	8.68	7.12
11	9	3	3.24	4.00	4	12	2	6.21	5.31	3	9	1	12.04	11.00
9	9	3	9.21	8.84	12	4	2	6.21	5.31	9	3	1	12.04	11.00
7	13	3	5.17	4.64	4	10	2	4.88	5.88	3	7	1	2.45	3.64
13	7	3	5.17	4.64	10	4	2	4.88	5.88	7	3	1	2.45	3.64
7	9	3	6.12	6.12	4	8	2	10.65	8.92	3	5	1	14.23	14.04
9	7	3	6.12	6.12	8	4	2	10.65	8.92	5	3	1	14.23	14.04
5	13	3	7.99	7.17	4	6	2	6.86	6.86	3	3	1	6.75	7.42
13	5	3	7.99	7.17	6	4	2	6.86	6.86	1	13	1	9.77	8.34
5	9	3	11.91	11.39	4	4	2	14.95	13.76	13	1	1	9.77	8.34
9	5	3	11.91	11.39	2	14	2	-3.26	-3.03	1	11	1	2.70	3.92
5	7	3	5.14	6.01	14	2	2	-3.26	-3.03	11	1	1	2.70	3.92
7	5	3	5.14	6.01	2	12	2	5.17	3.30	1	9	1	14.74	13.69
5	5	3	14.36	14.31	12	2	2	5.17	3.30	9	1	1	14.74	13.69
3	13	3	7.58	6.32	2	10	2	-12.11	-12.91	1	7	1	5.11	6.54
13	3	3	7.58	6.32	10	2	2	-12.11	-12.91	7	1	1	5.11	6.54
3	9	3	9.76	9.07	2	8	2	7.26	4.86	1	5	1	19.35	19.21
9	3	3	9.76	9.07	8	2	2	7.26	4.86	5	1	1	19.35	19.21
3	5	3	9.93	10.26	2	6	2	-28.71	-31.59	1	3	1	12.26	12.98
5	3	3	9.93	10.26	6	2	2	-28.71	-31.59	3	1	1	12.26	12.98
3	3	3	2.62	3.20	2	4	2	8.61	7.41	1	1	1	18.44	20.09
1	13	3	8.68	7.45	4	2	2	8.61	7.41	10	12	2	3.33	3.02
13	1	3	8.68	7.45	2	2	2	-42.43	-54.41	12	10	2	3.33	3.02
1	9	3	12.04	11.51	0	14	2	3.52	4.73	10	10	2	-3.35	-3.00
9	1	3	12.04	11.51	14	0	2	3.52	4.73	8	12	2	5.07	4.10
1	7	3	2.45	3.80	0	12	2	6.53	5.84	12	8	2	5.07	4.10
7	1	3	2.45	3.80	12	0	2	6.53	5.84	8	10	2	4.51	4.43
1	5	3	14.23	14.68	0	10	2	4.87	6.55	10	8	2	4.51	4.43
5	1	3	14.23	14.68	10	0	2	4.87	6.55	8	8	2	8.20	6.40
1	3	3	6.75	7.76	0	8	2	11.38	10.16	6	12	2	4.40	3.32
3	1	3	6.75	7.76	8	0	2	11.38	10.16	12	6	2	4.40	3.32
1	1	3	12.26	13.57	0	6	2	6.86	7.38	6	10	2	-8.22	-8.28
10	10	4	3.32	4.03	6	0	2	6.86	7.98	10	6	2	-8.22	-8.28
8	12	4	10.21	9.47	0	4	2	17.13	16.57	6	8	2	6.22	4.88
12	8	4	10.21	9.47	4	0	2	17.13	16.57	8	6	2	6.22	4.88
8	10	4	5.40	5.60	0	2	2	9.00	9.19					

h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC
1	13	5	8.99	7.96	12	0	4	15.87	15.79	10	8	4	5.40	5.60
13	1	5	8.99	7.96	0	10	4	7.07	8.64	8	8	4	19.63	18.05
1	11	5	2.84	4.90	10	0	4	7.07	8.64	6	14	4	3.33	3.57
11	1	5	2.84	4.90	0	8	4	33.54	32.40	14	6	4	3.33	3.57
1	9	5	13.82	13.22	8	0	4	33.54	32.40	6	12	4	5.04	4.46
9	1	5	13.82	13.22	0	6	4	12.39	12.24	12	6	4	5.04	4.46
1	7	5	7.44	8.23	6	0	4	12.39	12.24	6	10	4	4.26	4.98
7	1	5	7.44	8.23	0	4	4	53.11	56.10	10	6	4	4.26	4.98
1	5	5	18.82	18.26	4	0	4	53.11	56.10	6	8	4	8.43	7.27
5	1	5	18.82	18.26	0	2	4	17.13	15.36	8	6	4	8.43	7.27
1	3	5	14.23	14.15	2	0	4	17.13	15.36	6	6	4	5.80	5.92
3	1	5	14.23	14.15	0	0	4	60.28	70.78	4	14	4	3.97	4.91
1	1	5	19.35	19.37	9	11	5	3.98	4.69	14	4	4	3.97	4.91
12	8	6	4.24	3.61	11	9	5	3.98	4.69	4	12	4	14.37	13.84
6	12	6	3.70	3.11	9	9	5	9.53	9.23	12	4	4	14.37	13.84
12	6	6	3.70	3.11	7	13	5	5.65	5.06	4	10	4	6.46	7.69
8	10	6	4.05	3.97	13	7	5	5.65	5.06	10	4	4	6.46	7.69
10	8	6	4.05	3.97	7	9	5	7.66	7.54	4	8	4	29.52	27.75
8	8	6	6.31	5.57	9	7	5	7.66	7.54	8	4	4	29.52	27.75
6	12	6	3.64	3.11	7	7	5	2.89	3.76	4	6	4	11.01	10.55
12	6	6	3.64	3.11	5	13	5	7.94	7.42	6	4	4	11.01	10.55
6	10	6	-5.54	-4.36	13	5	5	7.94	7.42	4	4	4	45.33	45.85
10	6	6	-5.54	-4.36	5	11	5	3.68	5.38	2	14	4	3.47	4.00
6	8	6	5.04	4.57	11	5	5	3.68	5.38	14	2	4	3.47	4.00
8	6	6	5.04	4.57	5	9	5	12.63	12.45	2	12	4	6.21	4.92
6	6	6	-12.99	-12.46	9	5	5	12.63	12.45	12	2	4	6.21	4.92
4	14	6	3.33	3.73	5	7	5	8.61	9.00	2	10	4	4.88	5.45
14	4	6	3.33	3.73	7	5	5	8.61	9.00	10	2	4	4.88	5.45
4	12	6	5.04	4.65	5	5	5	17.88	17.11	2	8	4	10.65	8.26
12	4	6	5.04	4.65	3	13	5	7.99	6.91	8	2	4	10.65	8.26
4	10	6	4.26	5.20	13	3	5	7.99	6.91	2	6	4	6.86	6.36
10	4	6	4.26	5.20	3	9	5	11.91	10.98	6	2	4	6.86	6.36
4	8	6	8.43	7.59	9	3	5	11.91	10.98	2	4	4	14.95	12.75
8	4	6	8.43	7.59	3	7	5	5.14	5.80	4	2	4	14.95	12.75
4	6	6	5.80	6.18	7	3	5	5.14	5.80	2	2	4	8.61	6.87
6	4	6	5.80	6.18	3	5	5	14.86	14.27	0	14	4	3.95	5.43
4	4	6	11.01	11.01	5	3	5	14.86	14.27	14	0	4	3.95	5.43
2	12	6	4.40	3.22	3	3	5	9.93	9.88	0	12	4	15.87	15.79

h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC
2	6	8	6.22	4.97	13	3	7	5.17	4.38	12	2	6	4.40	3.22
6	2	8	6.22	4.97	3	9	7	6.12	5.78	2	10	6	-8.22	-8.01
2	4	8	10.65	9.08	9	3	7	6.12	5.78	10	2	6	-8.22	-8.01
4	2	8	10.65	9.08	3	5	7	5.14	5.68	2	8	6	6.22	4.72
2	2	8	7.26	4.94	5	3	7	5.14	5.68	8	2	6	6.22	4.72
0	12	8	10.87	11.77	1	13	7	5.93	5.10	2	6	6	-19.19	-19.29
12	0	8	10.87	11.77	13	1	7	5.93	5.10	6	2	6	-19.19	-19.29
0	10	8	5.49	6.81	1	9	7	7.55	7.25	2	4	6	6.86	6.63
10	0	8	5.49	6.81	9	1	7	7.55	7.25	4	2	6	6.86	6.63
0	8	8	22.25	22.77	1	5	7	7.44	8.07	2	2	6	-28.71	-30.56
8	0	8	22.25	22.77	5	1	7	7.44	8.07	0	14	6	3.07	4.07
0	6	8	8.94	8.96	1	3	7	2.45	3.59	14	0	6	3.07	4.07
6	0	8	8.94	8.96	3	1	7	2.45	3.59	0	12	6	5.21	5.09
4	0	8	33.54	35.59	1	1	7	5.11	6.47	12	0	6	5.21	5.09
0	4	8	33.54	35.59	8	10	8	4.49	4.63	0	10	6	4.23	5.75
0	2	8	11.38	10.34	10	8	8	4.49	4.63	10	0	6	4.23	5.75
2	0	8	11.38	10.34	8	8	8	13.27	13.33	0	8	6	8.94	8.52
0	0	8	37.30	42.04	6	12	8	4.24	3.80	8	0	6	8.94	8.52
4	8	8	19.63	19.82	12	6	8	4.24	3.80	0	6	6	5.79	6.98
7	7	9	4.26	4.33	6	10	8	4.05	4.17	6	0	6	5.79	6.98
7	9	9	6.27	6.31	10	6	8	4.05	4.17	0	4	6	12.39	12.77
9	7	9	6.27	6.31	6	8	8	6.31	5.86	4	0	6	12.39	12.77
5	11	9	3.98	4.84	8	6	8	6.31	5.86	0	2	6	6.86	7.72
11	5	9	3.98	4.84	6	6	8	5.04	4.81	2	0	6	6.86	7.72
5	9	9	9.53	9.53	4	12	8	10.21	10.40	0	0	6	13.54	15.09
9	5	9	9.53	9.53	12	4	8	10.21	10.40	7	9	7	4.26	4.11
5	7	9	7.66	7.78	4	10	8	5.40	6.15	9	7	7	4.26	4.11
7	5	9	7.66	7.78	10	4	8	5.40	6.15	9	9	7	6.27	5.99
5	5	9	12.63	12.85	8	4	8	19.63	19.82	7	9	7	4.51	4.11
3	11	9	3.24	3.98	4	6	8	8.43	7.99	9	7	7	4.51	4.11
11	3	9	3.24	3.98	6	4	8	8.43	7.99	5	13	7	5.65	4.96
3	9	9	9.21	8.80	4	4	8	29.52	30.48	13	5	7	5.65	4.96
9	3	9	9.21	8.80	2	12	8	5.07	4.17	5	9	7	7.66	7.39
3	7	9	6.12	6.09	12	2	8	5.07	4.17	9	5	7	7.66	7.39
7	3	9	6.12	6.09	2	10	8	4.51	4.51	5	7	7	2.89	3.6
3	5	9	11.91	11.34	10	2	8	4.51	4.51	7	5	7	2.89	3.69
5	3	9	11.91	11.34	2	8	8	8.20	6.51	5	5	7	8.61	8.82
3	3	9	9.76	9.03	8	2	8	8.20	6.51	3	13	7	5.17	4.33

h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC
2	2	12	5.17	3.37	0	10	10	3.22	4.08	1	13	9	6.35	6.25
0	10	12	3.69	4.27	10	0	10	3.22	4.08	13	1	9	6.35	6.25
10	0	12	3.69	4.27	0	8	10	5.49	5.73	1	11	9	3.82	4.77
0	8	12	10.87	11.83	8	0	10	5.49	5.73	11	1	9	3.82	4.77
8	0	12	10.87	11.83	0	6	10	4.23	5.09	1	9	9	10.59	10.24
0	6	12	5.21	5.39	6	0	10	4.23	5.09	9	1	9	10.59	10.24
6	0	12	5.21	5.39	0	4	10	7.07	7.99	1	7	9	7.55	7.64
0	4	12	15.87	17.43	4	0	10	7.07	7.99	7	1	9	7.55	7.64
4	0	12	15.87	17.43	0	2	10	4.87	5.61	1	5	9	13.82	13.65
0	2	12	6.53	5.97	2	0	10	4.87	5.61	5	1	9	13.82	13.65
2	0	12	6.53	5.97	0	0	10	7.45	9.02	1	3	9	12.04	11.45
0	0	12	17.67	19.96	5	9	11	3.98	3.53	3	1	9	12.04	11.45
5	7	13	5.65	5.78	9	5	11	3.98	3.53	1	1	9	14.74	14.24
7	5	13	5.65	5.78	5	5	11	3.68	4.04	9	9	9	7.28	7.10
5	5	13	7.94	8.47	3	9	11	3.24	2.89	8	8	10	4.49	3.90
3	7	13	5.17	5.10	9	3	11	3.24	2.89	6	8	10	4.05	3.51
7	3	13	5.17	5.10	1	9	11	3.82	3.47	8	6	10	4.05	3.51
3	5	13	7.39	7.89	9	1	11	3.82	3.47	6	6	10	-5.54	-4.40
5	3	13	7.99	7.89	1	5	11	2.84	3.68	4	10	10	3.32	3.73
3	3	13	7.58	6.96	5	1	11	2.84	3.68	10	4	10	3.32	3.73
1	9	13	6.35	6.92	1	1	11	2.70	2.97	4	8	10	5.40	5.18
9	1	13	6.35	6.92	6	8	12	4.24	3.81	8	4	10	5.40	5.18
1	7	13	5.93	5.94	8	6	12	4.24	3.81	4	6	10	4.26	4.60
7	1	13	5.93	5.94	6	6	12	3.64	3.23	6	4	10	4.26	4.60
1	5	13	8.99	9.08	4	8	12	10.21	10.45	4	4	10	6.46	7.11
5	1	13	8.99	9.08	8	4	12	10.21	10.45	c	12	10	3.33	2.59
1	3	13	8.68	8.19	4	6	12	5.04	4.92	12	2	10	3.33	2.59
3	1	13	8.68	8.19	6	4	12	5.04	4.92	2	10	10	-3.35	-2.57
1	1	13	9.77	9.60	4	4	12	14.37	15.27	10	2	10	-3.35	-2.57
4	6	14	3.33	2.92	2	10	12	3.33	3.09	2	8	10	4.51	3.80
6	4	14	3.33	2.92	10	2	12	3.33	3.09	8	2	10	4.51	3.80
4	4	14	3.97	4.01	2	8	12	5.07	4.19	2	6	10	-8.22	-7.09
2	4	14	3.47	3.27	8	2	12	5.07	4.19	6	2	10	-8.22	-7.09
4	2	14	3.47	3.27	2	6	12	4.40	3.40	2	4	10	4.88	5.04
2	2	14	-3.26	-2.30	6	2	12	4.40	3.40	4	2	10	4.88	5.04
0	6	14	3.07	3.19	2	4	12	6.21	5.43	2	2	10	-12.11	-11.06
6	0	14	3.07	3.19	4	2	12	6.21	5.43	0	12	10	3.69	3.58
										12	0	10	3.69	3.58

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe eines neuartigen Syntheseweges gelang die Darstellung der bisher unbekannten, extrem feuchtigkeitsempfindlichen Erdalkalihexachloroplatinate (IV) $MgPtCl_6$ und $CaPtCl_6$. Hierzu wurde dem chemischen Transport von Platinchloriden die Sublimation von Erdalkalichlorid überlagert.

Bei der Kristallisation aus wäßriger Lösung werden die hydratisierten Phasen $MgPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$, $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$, $SrPtCl_6 \cdot 8\,H_2O$ und $BaPtCl_6 \cdot 2\,H_2O$ gebildet. Thermische Untersuchungen zeigten, daß die über mehrere Stufen verlaufende Abgabe des Kristallwassers zwar bereits bei tiefen Temperaturen einsetzt, das letzte Mol aber sehr fest gebunden ist. Seine Abgabe bei Temperaturen oberhalb $500^{o}C$ ist mit dem Zusammenbruch des Gitters unter Bildung von Platinmetall, Erdalkalichlorid und Chlor verbunden. Der dadurch gelieferte Hinweis, daß die Kristallwasser mindestens teilweise koordinativ gebunden sind, wird durch spektroskopische Befunde bestätigt.
Durch röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß in den triklinen Elementarzellen von $MgPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ und $CaPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ die oktaedrisch konfigurierten $Mg(H_2O)_6$- und $Ca(H_2O)_6$ - Baugruppen eine CsCl - Anordnung bilden.
Aus den Pulverdiagrammen wurde abgeleitet, daß sich die wasserfreien Verbindungen gegenüber den hydratisierten zumindest hinsichtlich der Lagen der Schweratome nur unwesentlich unterscheiden. Die extreme Hygroskopizität wird durch das Vorliegen großer Hohlräume im Gitter erklärbar.
Die Struktursystematik der Jodoplatinate (IV) der Alkalimetalle wurde im zweiten Teil der Arbeit fortgeführt und auf Alkali-Analoga ausgedehnt:

In Übereinstimmung mit aus der Perowskitbedingung abgeleiteten Stabilitätsbetrachtungen bilden die Jodoplatinate (IV) von Rubidium und Caesium Ionengitter des kubischen K_2PtCl_6 - Typs, während K_2PtJ_6 und das

isomorphe Tl_2PtJ_6 eine tetragonal verzerrte Variante desselben darstellen.

Durch Entwicklung analytischer Verfahren von hohem Genauigkeitsgrad und durch Röntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, daß die ursprünglich bei den Jodoplatinaten (IV) des Rubidiums und Caesiums behaupteten Abweichungen von der Stöchiometrie nicht auftreten. Die Salze bilden eine lükkenlose Reihe von Mischkristallen (Vegard'sche Gerade), in denen Caesium gegenüber Rubidium bevorzugt eingebaut wird.
Schließlich wurde die Struktur eines hydrazinhaltigen Jodoplatinats untersucht, dessen Zusammensetzung bisher unbekannt war. In dieser Verbindung bilden die PtJ_6 -Oktaeder zusammen mit den $N_2H_5^+$ - Kationen eine stark orthorhombisch deformierte K_2PtCl_6 - Anordnung. Da die vorhandenen Kristalle für die Messung der Reflexintensitäten nur von mangelhafter Qualität (Verzwillingung) waren, konnte die Orientierung der N_2H_5-Gruppen nur unvollständig geklärt werden.

Röntgenographische Daten der untersuchten Verbindungen:

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten und Winkel	V_{Mol}	Z
$MgPtCl_6 \cdot 6\,H_2O$	P 1 oder P $\bar{1}$ (?)	a = 7.117 Å b = 7.201 Å c = 7.063 Å α = 95.8° ß = 95.5° γ = 95.7°	347.3 Å^3	1

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten und Winkel	V_{Mol}	Z
$CaPtCl_6 \cdot 6\ H_2O$	$P\ \bar{1}$	a = 7.066 Å b = 7.157 Å c = 7.185 Å α = 94.3° ß = 97.2° γ = 97.1°	356,1 Å^3	1
$BaPtCl_6 \cdot 2\ H_2O$	Cc oder C 2/c	a = 11.816 Å b = 8.075 Å c = 15.619 Å ß = 101.8°	1458.5 Å^3	4
Rb_2PtJ_6	F m3m	a = 11.217 Å	1411.0 Å^3	4
Cs_2PtJ_6	F m3m	a = 11.367 Å	1468.7 Å^3	4
Tl_2PtJ_6	$P\ 4_2/mmc$ od. $P\ \bar{4}2_1c$	a = 7.701 Å c = 11.112 Å	659.1 Å^3	2
$(N_2H_5)_2PtJ_6$	P mnn oder P 2nn ($P\ 2_1 2 2_1$?)	a = 8.892 Å b = 10.264 Å c = 8.012 Å	731.3 Å^3	2

LITERATURVERZEICHNIS

1) A. WERNER,
Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie,
F. Viehweg & Sohn, Braunschweig 1905

2) W. van BRONSWYK und R.S. NYHOLM,
J. chem. Soc. (A), 2084 (1968)

3) C. NORDLING,
J. Phys. (Paris), Colloq. 1971, (4), 254

4) K.R. ANDRESS und J. GUNDERMANN,
Z. Krist. 87 A, 345 (1934)

5) U. WIESE,
Dissertation, Universität Münster (1973)

6) P.A. v. BONSDORFF,
Svenska Akad. Handl. 1828, 204

7) H. TOPSOE,
Overs. Danske Selsk. Forh. 1868, 145

8) W. PETERS,
Ber. Deut. Chem. Ges. 42, 4830 (1909)

9) G. GIRE,
Ann. Chim. (10) 4, 208 (1925)

10) L. WÖHLER und P. BALZ,
Z. anorg. allg. Chem. 149, 354 (1925)

11) P. GROTH,
Chemische Kristallographie, Bd. 1, S. 562,
Engelmann, Leipzig 1906

12) D. CIOMARTAN, D. NEGIOU und P. DUMITRU,
Rev. Roum. Chim. 12, 285 (1967)

13) M. DELEPINE,
Bull. Soc. Chim. France, 1956, 282

14) S.Y. TYREE, K. KNOX, R.D. SRIVASTAVA, V. NORMAN,
I.Y. BASSET und J.H. HOLLOWAY,
J. Amer. chem. Soc. 79, 3358 (1957)

15) M.F. PILBROW,
Persönliche Mitteilung

16) H. SCHÄFER,
Chemische Transportreaktionen,
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1962

17) J.R. FERRARO,
Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compound, S. 66,
Plenum Press, New York 1971

18) M. DEBEAU und H. POULET,
Spectrochim. Acta 25 A, 1553 (1968)

19) W. BILTZ,
Raumchemie der festen Stoffe,
Verlag von Leopold Voss, Leipzig 1934

20) C. MROZECK,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1971)

21) W. WEIGL,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1971)

22) J. POE, M.S. VAIDYA,
J. Chem. Soc. (A) 1960, 187

23) W. RAITHEL,
Zulassungsarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1971)

24) H. SCHÄFER und K.D. DOHMANN,
Z. anorg. allg. Chem. 300, 1 (1959)

25) G.G. PETUCHOW und T.V. GUSZEWA,
Z. anal. Chem. 208, 375 (1965)

26) W. SCHÖNIGER,
Microchim. Acta 1955, 123

27) K. BOGUSLAWSKA und A. CYGANSKI,
Z. anal. Chem. 257, 132 (1971)

28) T.E. SHELLENBERGER, R.E. PYKE, D.B. PARRISH,
W.G. SCHRENK,
Anal. Chem. 32, 210 (1960)

29) A.P. BLACKMORE, M.A. MARKS, R.R. BAREFOOT und
F.E. BEAMISH,
Anal. Chem. 24, 1815 (1952)

30) B. HOLLE,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1968)

31) R. BÖHME,
Full-Matrix-Least-Squares - Programm für isotrope
und anisotrope Eingabe.
Universität Erlangen-Nürnberg

32) L. PAULING,
The Nature of the Chemical Bond, 3 rd. Ed.,
Cornell Univ. Press 1960

33) T.W. RICHARDS und H.G. PARKER,
Z. anorg. allg. Chem. 1921, 119

34) P. SABATIER,
Ann. Chim. Phys. (5) 22, 6 (1881)

35) K.M. HERSTEIN,
Inorg. Synth., Vol. 3, 24 (1950)

36) R.N. KELLER,
Inorg. Synth., Vol. 2, 253 (1946)

37) I.M. DILLAMORE und D.A. EDWARDS,
J. inorg. nucl. Chem. 31, 2427 (1969)

38) M.J. BUERGER,
X-Ray Cristallography,
J. Wiley & Sons Inc., New York 1958

LEBENSLAUF

Dieter Kammerer

geboren am 9. April 1943 in Langquaid (Ndby) als Sohn des praktischen Arztes Dr. med. Heinrich Kammerer und seiner Ehefrau Roma, geb. Kögel.

Schulbildung:

1950 - 1954 Volksschule in Langquaid

1954 - 1963 Musikgymnasium in Regensburg/Donau

Reifezeugnis dieser Schule vom 11. 7. 1963.

Studium:

Vom Wintersemester 1963/64 bis Sommersemester 1970 Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Vordiplom : 7. November 1966

Hauptdiplom : 15. Juni 1970

Tätigkeit am Institut für Anorganische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg:

Vom 1. Juli 1969 bis 31. Dezember 1970 studentische bzw. wissenschaftliche Hilfskraft, seit 1. Januar 1971 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten.

Seit November 1970 verheiratet.

LEBENSLAUF

Dieter K a m m e r e r

geboren am 8. April 1942 in Langquaid (Niby) als Sohn des pensionierten Arztes Dr. med. Heinrich Kammerer und seiner Ehefrau Anna, geb. Kögel.

Schulbildung:

1950 - 1954 Volksschule in Langquaid

1954 - 1963 Neuleyenmaster in Regensburg/Donau

Reifeprüfung dieser Schule vom 31. 7. 1963

Studium:

Vom Wintersemester 1963/64 bis Sommersemester 1970 Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Vordiplom : 3. November 1970

Hauptdiplom : 15. Juni 1970

Tätigkeit am Institut für Anorganische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg:

Vom 1. Juli 1969 bis 31. Dezember 1970 studentische bzw. wissenschaftliche Hilfskraft, seit 1. Januar 1971 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten.

Seit November 1970 verheiratet.

Offsetdruck-Fotodruck
J. Hegel, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990